

**Die effektive Entartung des Grundzustandes als  
Tuningparameter in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{TM}_x\text{Ge}_4$   
(TM=Cu, Co)**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium**

**(Dr. rer. nat.)**

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

**Dipl. Phys. Ludwig Peyker**

Augsburg, Juni 2015



LEHRSTUHL FÜR CHEMISCHE PHYSIK

UND MATERIALWISSENSCHAFTEN

Erstgutachter:

Prof. Dr. W. Scherer  
Universität Augsburg

Zweitgutachter:

Prof. Dr. P. Gegenwart  
Universität Augsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 01.12.2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Ce-Ni-Ge-Familie</b>	<b>5</b>
2.1	CeNiGe <sub>3</sub> . . . . .	6
2.2	CeNiGe <sub>2</sub> . . . . .	11
2.3	CeNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> . . . . .	16
2.4	CeNi <sub>9</sub> Ge <sub>4</sub> . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>25</b>
3.1	Polykristalline Proben . . . . .	25
3.2	Einkristallzucht . . . . .	28
3.2.1	Czochralski-Verfahren . . . . .	28
3.2.2	Flusszüchtung . . . . .	31
3.2.3	Chemischer Transport . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Quantenkritisches Szenario in CeNi<sub>9-x</sub>Cu<sub>x</sub>Ge<sub>4</sub></b>	<b>37</b>
4.1	Kristallographie . . . . .	37
4.2	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	45
4.3	Spezifische Wärme . . . . .	49
4.3.1	Magnetischer Anteil der spezifischen Wärme . . . . .	52
4.4	Seebeck-Koeffizient . . . . .	58
4.5	Thermische Ausdehnung . . . . .	59

4.5.1	Thermische Ausdehnung und Grüneisenparameter . . . . .	62
4.6	Elektrischer Widerstand . . . . .	64
4.7	Inelastische Neutronenstreuung . . . . .	67
4.7.1	Bestimmung der Kristallfeldparameter . . . . .	68
4.7.2	Bestimmung der Kondo-Energie . . . . .	73
4.8	Diskussion . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Quantenkritisches Szenario in <math>\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4</math> (<math>x \leq 1</math>)</b>	<b>85</b>
5.1	Kristallographie . . . . .	86
5.2	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	88
5.3	Spezifische Wärme . . . . .	90
5.4	Elektrischer Widerstand . . . . .	91
5.5	Diskussion und Schlussfolgerung . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>103</b>
A.1	Diffraktometrie . . . . .	103
A.2	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	104
A.3	Thermische Ausdehnung . . . . .	106
A.4	Spezifische Wärme . . . . .	106
A.5	Elektrischer Widerstand . . . . .	106
A.6	Inelastische Neutronenstreuung . . . . .	107
A.7	Seebeck-Koeffizient . . . . .	109
<b>B</b>	<b>Das Datenanalyseprogramm IDA</b>	<b>111</b>
B.1	Übersicht der Befehle . . . . .	111
B.2	Auswertung der Daten von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ . . . . .	113
B.2.1	Erstellen eines Diffraktogramms . . . . .	115
B.2.2	Extraktion der magnetischen Streuung . . . . .	117

B.2.3 Auswertung der quasi-elastischen Streuung . . . . .	121
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>Konferenzbeiträge</b>	<b>135</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>139</b>
<b>Danksagung</b>	<b>141</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Magnetische Suszeptibilität und magnetischer Anteil zur spezifischen Wärme von $\text{CeNiGe}_3$ . . . . .	8
2.2	Elektrischer Widerstand und Thermokraft von $\text{CeNiGe}_2$ . . . . .	14
2.3	Elektronischer Anteil zur spezifischen Wärme der Verdünnungsreihe $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ . . . . .	20
2.4	Magnetische Suszeptibilität der Verdünnungsreihe $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ . .	21
3.1	Röntgendiffraktogramme von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	26
3.2	Differenz-Thermoanalyse zweier $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ Proben. . . . .	30
3.3	Zwei aus dem Sn-Fluss gewonnene Einkristalle. . . . .	34
3.4	Schematischer Aufbau einer Transportampulle. . . . .	35
4.1	Kristallstruktur von $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ . . . . .	38
4.2	Rietveld-Verfeinerung einer $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ -Probe. . . . .	39
4.3	Konzentrationsabhängige Strukturparameter von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . .	40
4.4	Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenpulverdiffraktometrie. . . . .	41
4.5	Kristallographische Cer-Umgebung. . . . .	44
4.6	Temperaturverhalten der inversen magnetische Suszeptibilität von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	46
4.7	Magnetische Suszeptibilität von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	48
4.8	AC-Suszeptibilität von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ für zwei unterschiedliche Frequenzen. . . . .	49

4.9	Spezifische Wärme von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	50
4.10	Spezifische Wärme von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ und $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_8\text{CuGe}_4$ sowie deren Differenz. . . . .	51
4.11	Temperaturabhängigkeit des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme. . . . .	53
4.12	Magnetische Entropie von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	55
4.13	Tieftemperaturdaten des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme. . . . .	57
4.14	Seebeck-Koeffizient von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	59
4.15	Thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	61
4.16	Temperaturabhängigkeit des Grüneisenparameters. . . . .	63
4.17	Elektrischer Widerstand von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	65
4.18	Elektrischer Widerstand von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ im Bereich tiefer Temperaturen. . . . .	66
4.19	INS Spektren von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ und $\text{LaNi}_8\text{CuGe}_4$ bei 4 K, die zur Phononenkorrektur verwendet wurden. . . . .	69
4.20	Magnetische Streufunktion von $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$ und $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ bei 4 K. . . . .	70
4.21	Vergleich dreier Kristallfeldparametersätze, die die energetische Kristallfeldaufspaltung von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ beschreiben. . . . .	71
4.22	Kristallfeldschema und $f$ -Elektron Wellenfunktion von $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$ und $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ . . . . .	72
4.23	Quasi-elastische Streufunktionen für unterschiedliche Temperaturen von $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$ und $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ . . . . .	74
4.24	Suszeptibilitätsdaten von Neutronen- und DC-Messungen sowie die Temperaturabhängigkeit der quasi-elastischen Halbwertsbreite. . . . .	75
4.25	Phasendiagramm von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	78
4.26	Vergleich zwischen Kondo-Energie und Kristallfeldaufspaltung der unteren beiden Dubletts. . . . .	79



4.27	Anpassung der INS Ergebnisse an den magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme. . . . .	81
4.28	Modifiziertes Doniach Bild. . . . .	83
5.1	Zellkonstanten von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	86
5.2	Vergleich der unterschiedlichen Zellvolumina Entwicklung hervorgerufen durch Kupfer- und Kobalt-Substitution. . . . .	87
5.3	Magnetische Suszeptibilität von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	89
5.4	Spezifische Wärme von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	91
5.5	Elektrischer Widerstand von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	92
5.6	Vergleich zwischen erster Ableitung des elektrischen Widerstands und spezifischer Wärme im Fall von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	93
5.7	Vergleich des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme $\Delta C$ von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ und $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	95
5.8	Phasendiagramm von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	96
A.1	Magnetisierung von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	105
A.2	Chopperprinzip des Flugzeitspektrometers TOFTOF. . . . .	108



# Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der verwendeten Elemente. . . . .	27
4.1	Strukturparameter von $\text{Ce}^{60}\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ . . . . .	42
4.2	Strukturparameter von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ . . . . .	43
4.3	Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen an $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . . . . .	47
B.1	Messnummern von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ , $\text{LaNi}_8\text{CuGe}_4$ und den dazugehörigen Vanadium-Standards. . . . .	114



# 1 Einleitung

Für Außenstehende mag es oft den Anschein haben, dass der Grundlagenforschung der Bezug zur Anwendung fehlt. Jedoch beruhen viele bahnbrechende Erfindungen der letzten Jahrzehnte auf Effekten, die gerade erst durch grundlegende physikalische Entdeckungen zugänglich wurden. Ein Beispiel hierfür ist der kolossale Magnetwiderstand, der die weltweite Speicherindustrie revolutioniert hat. Auch die Entwicklung einer halbleiterbasierten, blauen Leuchtdiode, die zu einem massiven Wandel in Beleuchtungsindustrie führte und das LED-Zeitalter einläutete, kann in diesem Zusammenhang genannt werden. Diese zwei und noch viele weitere richtungsweisende Entwicklungen entstammen einem der größten und wichtigsten Bereiche der Grundlagenforschung: der Festkörperphysik, die mit ihren neuen Erkenntnissen vor allem die Materialentwicklung weiter voran treibt. Ein sehr wichtiges und lebendiges Gebiet stellen hiervon die korrelierten Systeme dar, die ihren Fokus auf der Wechselwirkung elementarer Teilchen untereinander richtet. Gerade durch diese Wechselwirkungen entstehen höchst interessante Prozesse, die die Festkörperphysik in den letzten zwei Jahrzehnten in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses rückten [Osborne08]. Die Hochtemperatur Supraleiter, der Quanten-Hall-Effekt und die magnetischen Schwere-Fermionen sind nur einige Beispiele dafür.

Von besonderem Interesse ist die Aufklärung der einzelnen physikalischen Prozesse innerhalb der Materialien, die zu diesen besonderen Effekten führen. Die erste erfolgreiche Beschreibung auf dem Gebiet der korrelierten Elektronensysteme gelang Landau mit seiner Theorie für Fermi-Flüssigkeiten [Landau57]. Mit ihr war es

möglich die Wechselwirkung der Elektronen untereinander bei tiefen Temperaturen als Quasi-Teilchen analog zum freien Elektronengas zu beschreiben. Auf Grundlage dieser Theorie konnten Prozesse wie Suprafluidität, konventionelle Supraleitung und Schweres-Fermionen-Verhalten verstanden werden.

In den letzten Jahren kamen immer mehr Systeme auf, deren Verhalten mit der Fermi-Flüssigkeits-Theorie nicht erklärt werden konnten. Eine häufige Ursache dieses Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhaltens (NFL) ist die Nähe des Systems zu einem quantenkritischen Punkt. An solch einem Punkt tritt ein Phasenübergang auf, der nicht durch thermische Fluktuationen verursacht ist, sondern am absoluten Nullpunkt der Temperatur auftritt und durch Quantenfluktuationen getrieben ist. Durch Variation äußerer Kontrollparameter wie Veränderung der chemischen Zusammensetzung [v.Löhneysen03], Erhöhung des äußeren Druckes [Bogenberger95] oder Anlegen eines externen Magnetfeldes [Heuser98] kann die Temperatur des Phasenübergangs eines Systems auf Null gesetzt werden und somit ein quantenkritisches Szenario induziert werden. Dies äußert sich häufig in einer temperaturabhängigen, logarithmischen Divergenz oder in Potenzgesetzen im Verhältnis der spezifischen Wärme geteilt durch die Temperatur  $C/T$  bzw. der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  für  $T \rightarrow 0$  und in einem spezifischen Widerstand proportional zu  $T^\alpha$  mit  $\alpha \leq 2$  [Stewart01].

Neben den oben genannten, klassischen "Tuningmechanismen" stellt die von P. Coleman [Coleman83] theoretisch eingeführte *effektive Spinentartung*  $N$  einen weiteren möglichen Kontrollparameter dar. Dieser Parameter spiegelt die Anzahl der Kristallfeldzustände wider, deren energetische Aufspaltung im Bereich der Kondo-Energie des Systems liegt. Besitzt ein System eine hohe effektive Spinentartung kann ein magnetisch ordnender Grundzustand unterdrückt werden. Durch Reduktion der Entartung kann das System somit zu einem magnetischen Phasenübergang getrieben werden, wobei es unter bestimmten Voraussetzungen zu einem quantenkritischen Punkt Szenario kommen kann. Bis heute gibt es jedoch noch keinen experimentellen Beweis für solch ein Szenario.

---

Die in dieser Arbeit vorgestellte intermetallische Verbindung  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  [Michor04] stellt im Hinblick auf die Entartung ein sehr interessantes System dar. Mit seinem effektiv vierfach entarteten Grundzustand ist  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  eine Ausnahme unter den üblicherweise zweifach entarteten NFL Systemen mit sehr geringer Kondo-Temperatur [Killer04, Anders06, Scheidt06]. Damit ist dieses System erstmals ein geeigneter Kandidat um die Auswirkungen einer Reduktion der effektiven Entartung auf die magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes zu untersuchen.

## Aufbau der Arbeit

Nach der Einführung wird im zweiten Kapitel dieser Arbeit zunächst die Familie der Ce-Ni-Ge-Verbindungen mit einigen ihrer Vertretern ( $\text{CeNiGe}_3$ ,  $\text{CeNiGe}_2$  und  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ) exemplarisch vorgestellt, da  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  - das dieser Arbeit zugrunde liegende Muttersystem - auch Teil dieser interessanten Familie ist.

Im dritten Kapitel wird dann auf die Probenpräparation eingegangen. Hier wird zunächst das Vorgehen erläutert, mit dem die polykristallinen Proben für die einzelnen Versuche synthetisiert wurden. Im Anschluss werden die unterschiedlichen Methoden zur Einkristallzucht vorgestellt, die im Zuge dieser Arbeit angewandt wurden, aber ohne Erfolg blieben.

Erste experimentelle Ergebnisse werden im vierten Kapitel vorgestellt, welches die Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  näher behandelt. Eine sukzessive Substitution von Nickel durch Kupfer im Ausgangssystem  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  führt zu einer Reduktion der Entartung von  $N = 4$  auf  $N = 2$ . Neben einem antiferromagnetisch ordnenden Grundzustand für Kupfer-Konzentrationen  $x \geq 0.5$ , tritt ein quantenkritisches Szenario für  $x = 0.4$  auf, welches sich durch eine logarithmische Divergenz der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  und der spezifischen Wärme  $C$  bei tiefen Temperaturen auszeichnet. Als ausschlaggebender Mechanismus für dieses quantenkritische Szenario wird die Änderung der effektiven Entartung identifiziert. Durch Messungen des

Seebeck-Effektes und durch inelastische Neutronenstreuexperimente wird die Reduktion der Entartung in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  detaillierter untersucht und bestätigt.

Anhand der Substitution mit Kobalt wird im fünften Kapitel gezeigt, dass das auftretende quantenkritische Verhalten nicht durch das klassische Doniach Bild erklärt werden kann und der Mechanismus der effektive Spinentartungsänderung die ausschlaggebende Rolle spielt.

Als letztes Kapitel schließt eine Zusammenfassung die Arbeit ab.



## 2 Die Ce-Ni-Ge-Familie

In der Familie der Ce-Ni-Ge-Verbindungen können die unterschiedlichsten Phasen und Verhaltensweisen beobachtet werden, die die Festkörperphysik zu bieten hat. Die verschiedenen Klassen, die diese Cer-Systeme umfassen, erstrecken sich unter anderem von Schweren-Fermionen-Systemen über Valenzfluktuerer, Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Systemen, magnetisch ordnenden Systemen, Supraleitern bis hin zu Kondo-Systemen. Einen großen Einfluss auf den jeweiligen Zustand scheint die Nickel- bzw. Germanium-Konzentration zu haben [Durivault03].

Ausgelöst wird die interessante Physik dieser Systeme oft durch das Zusammenspiel mehrerer Mechanismen, die meist mit dem magnetischen Moment des Cer-Ions zu tun haben, wie z.B. dem magnetischen Austausch der Momente untereinander über die RKKY-Wechselwirkung [Ruderman54, Kasuya56, Yosida57], die Kondo-Abschirmung des magnetischen Moments durch die Leitungsbandelektronen [Kondo64] oder auch die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld [Stevens52]. Wenn sich diese Mechanismen nun auf einer ähnlichen Energieskala abspielen, resultieren daraus elektronische und magnetische Eigenschaften, die ein sehr komplexes, und physikalisch hochinteressantes Verhalten an den Tag legen. Auch das dieser Arbeit zugrunde liegende Muttersystem  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  ist Teil dieser interessanten Familie und zeigt eine Reihe dieser Wechselwirkungen.

In diesem Kapitel sollen exemplarisch einige Vertreter der Ce-Ni-Ge-Familie vorgestellt werden, um einen Überblick über diese Materialklasse zu geben. Dabei genügt es sich auf  $\text{CeNi}_x\text{Ge}_y$ -Systeme zu beschränken. Um gerade bei prominenteren Ver-

bindungen wie  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, werden nur exemplarische Untersuchungen hervorgehoben, um ein Bild der Vielzahl der physikalischen Mechanismen zu geben. Wir beginnen bei  $\text{CeNiGe}_3$  gefolgt von den Systemen  $\text{CeNiGe}_2$  und  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ , bis man letztendlich, durch sukzessive Zunahme des stöchiometrischen Ni/Ge-Verhältnisses, beim Muttersystem dieser Arbeit,  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , angelangt ist.

## 2.1 $\text{CeNiGe}_3$

Das System  $\text{CeNiGe}_3$  wurde 1996 strukturanalytisch von Salamakha *et al.* im Zuge mehrerer Ce-Ni-Ge-Verbindungen untersucht [Salamakha96]. Dabei konnte gezeigt werden, dass dieses System in der  $\text{SmNiGe}_3$ -Struktur kristallisiert und die Raumgruppe  $Cmmm$  besitzt.

Erste detaillierte Untersuchungen der elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Pikul *et al.* (2002) zeigten, dass das System bei  $T_N = 5.5 \text{ K}$  antiferromagnetisch ordnet und bei tiefen Temperaturen ein komplexes magnetisches Verhalten aufweist [Pikul02]. Aus Messungen des elektrischen Widerstands wurde auf ein Zusammenspiel zwischen Kondoeffekt und Kristallfeld im paramagnetischen Bereich geschlossen.

Druckuntersuchungen an diesem System [Nakashima04, Kotegawa06] zeigten, dass der antiferromagnetische Übergang bei Erhöhung des äußeren Drucks zu höheren Temperaturen verschiebt ( $T_N = 8 \text{ K}$  bei  $p \approx 3 \text{ GPa}$ ). Durch weitere Erhöhung des äußeren Drucks verschiebt dieser Übergang dann schnell Richtung tieferen Temperaturen, bis er bei  $p = 5.5 \text{ GPa}$  vollständig unterdrückt ist. Ein besonderer Nebeneffekt ist, dass durch diese hohen Drücke Supraleitung induziert wird ( $T_c = 0.48 \text{ K}$ ).

Um die Natur des elektrischen Grundzustands von  $\text{CeNiGe}_3$  besser zu verstehen wurden 2003 weitere Untersuchungen veröffentlicht [Pikul03]. Aus zahlreichen Messungen der Eigenschaften polykristalliner Proben wie Magnetisierung, AC- und DC-

Suszeptibilität, elektrischer Widerstand, Magnetowiderstand, Halleffekt und spezifischer Wärme konnte auf die Koexistenz von magnetischer Ordnung, Kondo-Effekt und Kristallfeld-Wechselwirkung geschlossen werden. Auch der antiferromagnetische Übergang bei  $T_N = 5.5$  K wurde von Pikul *et al.* erneut bestätigt und konnte aufgrund der Ergebnisse der Messungen des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärme durch antiferromagnetische Spin-Wellen-Verteilungen beschrieben werden. Die Kondo-Temperatur wurde über mehrere Wege bestimmt und liegt im Bereich von  $T_K = 4$  bis 6 K.

Die Suszeptibilitätsmessungen, die von Pikul *et al.* an CeNiGe<sub>3</sub> durchgeführt wurden, sind in Abbildung 2.1 a) zu sehen. Oberhalb von 100 K führen die lokalen magnetischen Momente der Ce<sup>3+</sup>-Ionen zu einem Curie-Weiss-Verhalten mit einem effektiven magnetischen Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.47\mu_B$ , welches mit dem theoretisch erwarteten Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 2.54\mu_B$  gut übereinstimmt. Die ermittelte Curie-Weiss-Temperatur von  $\Theta = -17$  K zeigt den antiferromagnetischen Charakter der Verbindung auf. Der im Vergleich zu  $T_N$  relativ hohe Absolutwert von  $\Theta$  wird als Anzeichen dafür gedeutet, dass auch die Kondo-Abschirmung in diesem System im Energiebereich von einigen Kelvin eine wichtige Rolle spielt. Die Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten bei tiefen Temperaturen wird Kristallfeldeffekten zugeschrieben. Der antiferromagnetischen Ordnung in der AC-Suszeptibilität bei  $T_N = 5.5$  K, ist im kleinen Diagramm in Abbildung 2.1 a) dargestellt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit zeigt die Analyse der DC-Suszeptibilität bei unterschiedlichen externen Magnetfeldern  $B$  die Komplexität der magnetischen Struktur von CeNiGe<sub>3</sub> auf. Während bei  $B = 1$  T der antiferromagnetische Übergang bei  $T_N = 5.5$  K beobachtet wird, führt die Erhöhung des äußeren Magnetfeldes zu einer Verschiebung des Übergangs zu tieferen Temperaturen. Es wird spekuliert, dass die gleichzeitige Verbreiterung des antiferromagnetischen Peaks auf einen weiteren magnetischen Phasenübergang unterhalb von  $T_N$  hindeuten könnte. Im Fall von  $B \geq 3$  T wird kein Phasenübergang mehr beobachtet.

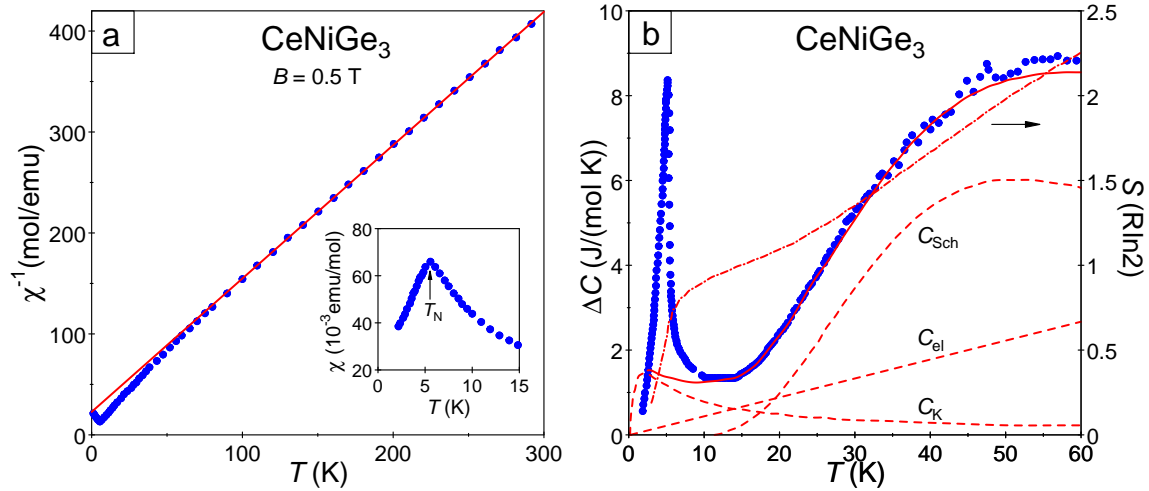


Abb. 2.1: a) Die inverse magnetische Suszeptibilität von  $\text{CeNiGe}_3$ . Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung nach dem Curie-Weiss-Gesetz. Oben links ist der Tieftemperaturbereich der magnetischen Suszeptibilität eingefügt, wo der antiferromagnetische Übergang auftritt.

b) Der magnetische Anteil zur spezifischen Wärme. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Summe aus den Anteilen der freien Elektronen ( $C_{\text{el}}$ ), des Kondo-Effekts ( $C_{\text{K}}$ ) und der Schottky-Anomalie ( $C_{\text{Sch}}$ ) - einzeln gestrichelt dargestellt - die an die experimentellen Daten angepasst wurden. Die Entropie ist punkt-gestrichelt dargestellt (rechte Achse).

Beide Darstellungen nach [Pikul03].

Die Messungen der Magnetisierung zwischen  $B = 1 \text{ T}$  und  $5 \text{ T}$  liefern einen weiteren Hinweis auf einen zweiten magnetischen Phasenübergang: während bei  $T = 6 \text{ K}$  keine und in Nähe des antiferromagnetischen Übergangs bei  $T = 5 \text{ K}$  wie erwartet eine Anomalie beobachtet werden kann, treten für  $T < 4 \text{ K}$  zwei Anomalien auf.

Die von Pikul *et al.* durchgeführten Messungen des elektrischen Widerstands  $\rho$  bestätigen das Auftreten des antiferromagnetischen Übergangs. Unterhalb von  $T_{\text{N}} = 5.5 \text{ K}$  wird ein starkes Abfallen von  $\rho$  beobachtet. Die Extraktion des magnetischen

Anteils des elektrischen Widerstandes  $\rho_{\text{mag}}$  über die unmagnetische Referenzverbindung YNiGe<sub>3</sub> liefert eine Aussage über die Gesamt-Kristallfeld-Aufspaltung, die bei 100-150 K liegt.

Auch bei der Betrachtung der spezifischen Wärme beobachten die Autoren einen Peak im Bereich der Übergangstemperatur von  $T_N = 5.5$  K. Für die weitere Analyse wurde der magnetische Anteil der spezifischen Wärme in einen paramagnetischen Anteil und in einen Beitrag der vom antiferromagnetischen Übergang herrührt unterteilt. Die theoretische Anpassung des paramagnetischen Anteils  $\Delta C$ , die in Abbildung 2.1 b) als durchgezogene Linie zu sehen ist, liefert folgende physikalische Größen: i) den paramagnetische Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma_p = 45 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ , ii) die Kondo-Temperatur  $T_K = 4.5$  K und iii) die zwei Kristallfeldaufspaltungen für ein  $\text{Ce}^{3+}$ -Ion in einem nicht-kubischen Kristallfeld-Potential  $\Delta_1 = 116$  K bzw.  $\Delta_2 = 163$  K, die den energetischen Abstand des ersten bzw. zweiten angeregten Zustand zum Grundzustand darstellen. Der verbleibende Beitrag des antiferromagnetischen Übergangs zur spezifischen Wärme weist einen Peak der Höhe  $\sim 7 \text{ J}/(\text{mol K})$  bei  $T_N = 5.5$  K auf. Aus diesem Maximalwert wurde nach [Bredl78] die Kondo-Temperatur zu  $T_K \approx 3.7$  K abgeschätzt. Nach Yashima [Yashima83] konnte eine weitere Abschätzung von  $T_K$  anhand der Entropie des Übergangs durchgeführt werden. Diese betrug in etwa 80% der für ein ungeordnetes Grundzustands-Dublett erwarteten Entropie,  $S = R \ln 2$ . Damit ergab sich eine Kondo-Temperatur von  $T_K = 6.2$  K.

In der Diskussion zum magnetischen Verhalten von CeNiGe<sub>3</sub> wird erklärt, dass durch das Anlegen externer Magnetfelder zwei Anomalien (z.B. in der Magnetisierung) hervorgerufen werden. Diese werden auf komplexe Spinanordnungen zurückgeführt, die sich im angelegten Feld neu ausrichten. Basierend darauf wurde ein Phasendiagramm mit drei Phasen aufgestellt. Die erste Phase, die im Bereich von kleinen Feldern und kleinen Temperaturen liegt, ist die antiferromagnetische Phase. Dieser Bereich weist laut Durivault *et al.* möglicherweise eine inkommensurable Helixstruktur der ma-

netischen Momente auf [Durivault02]. Derartige magnetische Strukturen sind aufgrund ihres Gleichgewichts zwischen magnetischer Austauschwechselwirkung, magnetischer Energie und magnetokristalliner Anisotropie sehr empfindlich gegenüber äußeren Magnetfeldern. So erklärt sich auch, dass bereits durch geringe Magnetfelder andere magnetische Phasen, in diesem Fall deklariert als II und III, auftreten können.

Um diese interessanten magnetischen Eigenschaften von  $\text{CeNiGe}_3$  weiter zu untersuchen, wurde kürzlich die Substitutionsreihe  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiGe}_3$  näher analysiert [Pikul12]. Durch die Substitution der magnetischen Cer-Atome durch unmagnetische Yttrium-Atome, wird eine sinkende Néel-Temperatur beobachtet. Dies äußert sich in der spezifischen Wärme durch eine immer flacher und breiter werdende Anomalie, die mit zunehmendem Substitutionsgrad Richtung tiefen Temperaturen verschiebt. In der magnetischen Suszeptibilität nimmt die Höhe der Anomalie ab und ihr Maximum verschiebt ebenfalls zu tieferen Temperaturen. Für  $\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{NiGe}_3$  findet man den antiferromagnetischen Übergang bei  $T_N = 1.35 \text{ K}$ . Ein weiteres Ausdünnen der magnetischen Momente bewirkt jedoch keine völlige Unterdrückung der antiferromagnetischen Ordnung. Somit wird kein quantenkritischer Punkt beobachtet.

Während man für Yttrium-Konzentrationen  $x < 0.7$  langreichweitige Ordnung beobachtet, ist die Ordnung für  $x \geq 0.7$  kurzreichweitiger Natur. Begründet wird dies durch den fehlenden Knick in der Entropie, sowie der Steigungsänderung im Phasendiagramm, das durch Auftragung der Übergangstemperaturen über der Yttrium-Konzentration  $x$  entstanden ist. Da die RKKY-Wechselwirkung vom Abstand der magnetischen Momente abhängig ist, kommt es bei geringen Konzentrationen der lokalen Momente nicht mehr zur Ausbildung von langreichweitiger Ordnung sondern zur Ausbildung von magnetischen Clustern, die unterschiedliche Größe haben und unterschiedliche Übergangstemperaturen aufweisen [Mydosh93]. Mit steigender Yttrium-Konzentration werden diese Cluster zunehmend kleiner.

Zusammengefasst stellt  $\text{CeNiGe}_3$  aufgrund seiner besonderen magnetischen Eigen-

schaften ein sehr interessantes System dar. Durch das Anlegen äußerer Magnetfelder durchläuft das System drei magnetische Phasen, die wahrscheinlich auf einer inkommensurablen Helixstruktur der magnetischen Momente begründet sind. Im Nullfeld liegt CeNiGe<sub>3</sub> als Antiferromagnet mit einer Übergangstemperatur von  $T_N = 5.5$  K vor. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich ein komplexes magnetisches Verhalten, das in dem Zusammenspiel aus RKKY-Wechselwirkung, Kondo-Effekt und Kristallfeld-Wechselwirkungen, begründet liegt. Aufgrund der relativ geringen Kondo-Temperatur (einige Kelvin) und der im Vergleich dazu recht großen Kristallfeldaufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand ( $\Delta_1 = 116$  K) kann davon ausgegangen werden, dass dieses System eine effektive Entartung von  $N = 2$  aufweist.

## 2.2 CeNiGe<sub>2</sub>

CeNiGe<sub>2</sub> ist ein antiferromagnetisches Kondo-Gitter-System, das im Gegensatz zu CeNiGe<sub>3</sub> deutliche Schwere-Fermionen-Eigenschaften besitzt. 1970 wurde zum ersten Mal die Struktur von CeNiGe<sub>2</sub> untersucht [Bodak70]. Das System kristallisiert in der orthorhombischen CeNiSi<sub>2</sub>-Struktur und besitzt die Punktgruppe  $Cmcm$ .

Die physikalischen Eigenschaften von CeNiGe<sub>2</sub> wurden das erste Mal 1991 an polykristallinen Proben analysiert [Pecharsky91]. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme zeigten zwei Anomalien bei tiefen Temperaturen, die auf Phasenübergänge hinweisen. Des Weiteren wurde der Sommerfeld-Koeffizient zu  $\gamma = 97.6$  mJ/(mol K<sup>2</sup>) bestimmt. Da man Systeme ab einem  $\gamma \approx 100$  mJ/(mol K<sup>2</sup>) zur Klasse der Schweren-Fermionen einordnet, kann CeNiGe<sub>2</sub> hier gerade noch dazu gezählt werden. Bei der Betrachtung der magnetischen Suszeptibilität konnte oberhalb von  $T = 50$  K ein Curie-Weiss-Verhalten beobachtet werden, aus welchem sich ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.52(1)\mu_B$  und eine paramagnetische Curie-Weiss-Temperatur von  $\Theta = -20.8(5)$  K ableiten lässt. Dieser negative Wert

der Curie-Weiss-Temperatur weist klar auf antiferromagnetische Korrelationen innerhalb der Systems hin. Bei  $T_{N_1} = 3.9\text{ K}$  und bei  $T_{N_2} = 3.2\text{ K}$  werden wie in der spezifischen Wärme zwei Peaks beobachtet, denen jeweils ein antiferromagnetischer Übergang zugeordnet wird. Dabei wird für den zweiten Übergang eine Umordnung der magnetischen Spins angenommen. Erste Versuche anisotrope Messungen der magnetischen Suszeptibilität an diesen polykristallinen Proben durchzuführen, liefern Anzeichen auf anisotropes magnetisches Verhalten. Als magnetische Vorzugsrichtung erweist sich die kristallographische  $b$ -Achse, da die Anomalie für ein Magnetfeld, das entlang der  $b$ -Achse verläuft spitzer ausfällt als wenn dieses Feld senkrecht zu ihr ausgerichtet ist.

1992 werden von Geibel *et al.* ähnliche Ergebnisse veröffentlicht, nur dass hier eine geringfügig andere Übergangstemperatur für den ersten Übergang gefunden wird:  $T_{N_1} = 4.0\text{ K}$  [Geibel92].

Um den anisotropen Eigenschaften näher auf den Grund zu gehen, wurden 2002 von Jung *et al.* die Transport- und die magnetischen Eigenschaften des Systems an Einkristallen untersucht [Jung02]. Hierbei wurde der antiferromagnetische Übergang bei  $T_N \approx 4\text{ K}$  und der Spin-Neuorientierungsübergang bei  $T \approx 3\text{ K}$  bestätigt. Des Weiteren zeigt das System ein Kondo-Verhalten mit einer Kondo-Temperatur von  $T_K = 45 - 50\text{ K}$ . Die Einkristallmessungen der magnetischen Eigenschaften und der Transporteigenschaften weisen auch hier eine starke Anisotropie auf. Begründet wird diese Anisotropie dadurch, dass die lokalen  $4f$ -Elektronen entlang der kristallographischen  $b$ -Achse auf eine andere Weise mit den Leitungselektronen hybridisieren als die lokalen  $4f$ -Elektronen in der  $a/c$ -Ebene.

Der erste beobachtete Übergang bei  $T_N \approx 4\text{ K}$  kann durch eine starke antiferromagnetische Ausrichtung der Spins entlang der  $b$ -Achse erklärt werden, während der zweite Übergang bei  $T \approx 3\text{ K}$  eine antiferromagnetische Ordnung innerhalb der  $a/c$ -Ebene widerspiegelt. Weitere Untersuchungen dieser Übergänge durch Messungen der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstandes zeigen, dass die beiden



antiferromagnetischen Übergänge in Anwesenheit äußerer magnetischer Felder zu einem Übergang verschmelzen. Ist das Feld parallel zu der hier bestimmten Vorzugsrichtung entlang der  $b$ -Achse angelegt vereinen sich die beiden Übergänge schneller, als wenn das Feld senkrecht zur  $b$ -Achse verläuft.

Laut Jung ist jedoch die bemerkenswerteste Eigenschaft von CeNiGe<sub>2</sub> der stark anisotrope Magnetowiderstand. Legt man das äußere Magnetfeld bei  $T = 2$  K parallel zur  $b$ -Achse an und variiert dies, so zeigt der normierte Magnetowiderstand zwei Maxima, eins bei  $B = 0.7$  T und eins bei  $B = 3$  T. Dies wird erklärt durch eine erhöhte Elektronenstreuung aufgrund höherer Spinunordnung, die sich beim Übergang von antiferromagnetischer Ordnung im feldlosen Zustand zu feldinduzierter ferromagnetischer Ordnung ergibt. Legt man das äußere Feld senkrecht zur  $b$ -Achse an, werden die Maxima bei  $B = 8$  und  $14$  T beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass höhere Magnetfelder benötigt werden, um die magnetischen Spins der Ce<sup>3+</sup>-Ionen innerhalb der  $a/c$ -Ebene ferromagnetisch anzuordnen.

Ähnliche Ergebnisse veröffentlichte auch Okada *et al.* 2003 [Okada03], jedoch mit dem Unterschied, dass hier die kristallographische  $c$ -Achse als Vorzugsrichtung gefunden wurde. Um diese Diskrepanz aufzuklären und um die richtige Vorzugsachse zu finden, führten Pikul *et al.* 2004 weitere Einkristallstudien der magnetischen und elektrischen Eigenschaften durch [Pikul04]. Der antiferromagnetische Übergang wurde bei diesen Studien bei  $T_N = 3.9$  K und der Umorientierungspunkt der Spins bei  $T_U = 3.2$  K in der spezifischen Wärme und im elektrischen Widerstand beobachtet. Zusätzlich wurde die Aufspaltung des Kristallfeldes mit  $\Delta \approx 100$  K aus der Abweichung der inversen Suszeptibilität vom linearen Verhalten abgeschätzt. Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch die Betrachtungen des elektrischen Widerstandes und der Thermokraft, die in Abbildung 2.2 zu sehen sind. Die Minima, die im elektrischen Widerstand  $\rho(T)$  und beim Seebeck-Koeffizienten  $S(T)$  (nur bei Messung in  $a$ -Richtung) bei tiefen Temperaturen zu beobachten sind, werden dem Kondo-Effekt zugeordnet. Damit liegt die Kondo-Temperatur im Bereich von etwa 20 K. Das Ma-

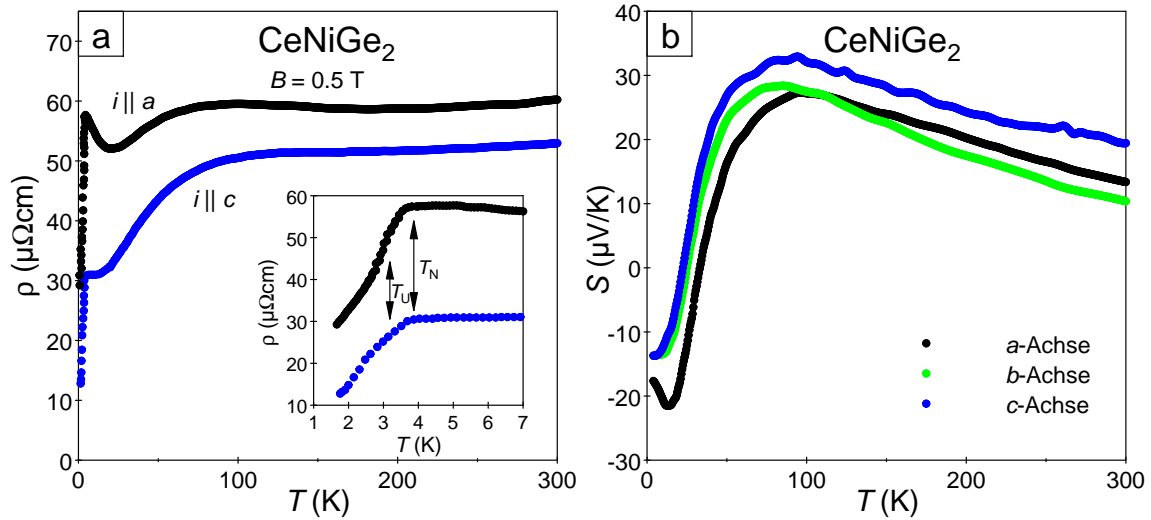


Abb. 2.2: a) Elektrische Widerstand von CeNiGe<sub>2</sub> gemessen in kristallographischer  $a$ - und  $c$ -Richtung. In der unteren rechten Ecke ist der Tieftemperaturbereich eingefügt, in dem die beiden Phasenübergänge beobachtet werden. b) Temperaturverlauf des Seebeck-Koeffizienten jeweils gemessen mit einem Temperaturgradienten parallel zur kristallographischen  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse.

Beide Darstellungen nach [Pikul04].

ximum des elektrischen Widerstandes bei  $T \approx 5$  K (gemessen in  $a$ -Richtung) wird durch Kohärenzeffekte im Kondo-Gitter erklärt.

Nicht nur, dass das Kondo-Minimum in  $S(T)$  nur für die Messung in  $a$ -Richtung beobachtet wird, sondern auch alle anderen Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass in CeNiGe<sub>2</sub> die kristallographische  $a$ -Achse die Vorzugsachse des Systems ist. Dies steht im Gegensatz zu allen bis dahin veröffentlichten Ergebnissen.

Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse von Druckmessungen an dieser Verbindung zeigen, dass das System CeNiGe<sub>2</sub> noch nicht vollständig verstanden ist [Holmes12]. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war der in der Substitutionsreihe CeNiGe<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub> für  $x = 1$  gefundene quantenkritische Punkt [Im07], der aufgrund der Änderung der

Gitterparameter durch chemischen Druck induziert ist. Diesen quantenkritischen Punkt über externen Druck an CeNiGe<sub>2</sub> zu erreichen, sollte Ziel der Arbeit von Holmes sein. Untersucht wurden hierbei die physikalischen Eigenschaften der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands. Während bei geringen Drücken  $p = 0.1$  GPa noch beide Phasenübergänge des Systems beobachtet wurden, existiert bei einem Druck von  $p = 0.7$  GPa nur noch eine Anomalie bei  $T_N = 2.81$  K. Mit steigendem Druck fällt diese Übergangstemperatur  $T_N$  immer weiter ab, wie es in einem quantenkritischen Punkt-Szenario erwartet wird. Bevor der Übergang jedoch bis zum absoluten Nullpunkt gebracht werden kann, tritt bei 1.9 GPa ein neuer Phasenübergang bei  $T = 1.35$  K auf. Somit umgeht das System den quantenkritischen Punkt und verhält sich nicht entsprechend des Doniach-Modells [Doniach77], wie es eigentlich zu erwarten wäre.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass CeNiGe<sub>2</sub> ein antiferromagnetisches Kondo-Gitter-System mit starken Kristallfeld-Wechselwirkungen ist. Die besondere, dem System zugrunde liegende, anisotrope magnetische Spinstruktur, führt dazu, dass bei tiefen Temperaturen zwei voneinander unabhängigen magnetische Phasenübergänge auftreten. Diese lassen sich durch äußerer Parameter wie Druck und Magnetfeld beeinflussen und teilweise unterdrücken. Das System umgeht jedoch einen quantenkritischen Phasenübergang und bildet eine neue Ordnung bei hohen Drücken aus.

Anhand von CeNiGe<sub>2</sub> ist gut zu erkennen, wie sich Anisotropie auf die physikalischen Eigenschaften auswirken kann. Im Falle des in dieser Arbeit untersuchten Systems CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> wird später gezeigt werden, dass die Dotierung mit Kupfer die magnetische Anisotropie in  $c$ -Richtung beeinflusst und zu einer Änderung der Kristallfeldeigenschaften führt.

## 2.3 CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

Die weitere Erhöhung der Nickel-Konzentration führt zum System CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Diese Verbindung kristallisiert in der tetragonalen CeGa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-Struktur ( $a = 4.150 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.854 \text{ \AA}$ ) und weist die Raumgruppe  $I4/mmm$  auf [Salamakha96]. Das Tieftemperaturverhalten dieses Schweren-Fermionen-Systems zeigt weder magnetische Ordnung noch Supraleitung, jedoch wird ein Kondo-Verhalten mit einer Kondo-Temperatur von  $T_K \approx 30 \text{ K}$  beobachtet [Knopp88].

Eine der ersten Untersuchungen zu diesem System wurden 1988 von Knopp *et al.* veröffentlicht [Knopp88]. Hier wurde neben der spezifischen Wärme und dem elektrischen Widerstand, auch die Linienbreite der quasielastischen Neutronenstreuung untersucht, um genauere Informationen über die Kondo-Eigenschaften des Systems zu gewinnen.

Die Messungen der spezifischen Wärme von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> zeigen einen Anstieg des Quotienten  $C/T$  hin zu tiefen Temperaturen und erreichen ein Maximum ( $C/T = 350 \text{ mJ/K}^2$ ) bei  $T \approx 0.3 \text{ K}$ . Die anschließende Abnahme von  $C/T$  weist auf Kohärenzeffekte unterhalb von  $T = 0.3 \text{ K}$  hin. Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes wird dieses Maximum langsam unterdrückt. Dieser Effekt wird dadurch begründet, dass die Feinstruktur in der Elektronendichte nahe der Fermi-Kante, die für die Kohärenz bei tiefen Temperaturen verantwortlich ist, verschmiert. Eine Anpassung der experimentellen Daten nach dem Spin- $\frac{1}{2}$ -Kondo-Modell von Desgranges und Schotte [Desgranges82] führen zu einer Kondo-Temperatur von  $T_K = 29 \text{ K}$ .

Der elektrische Widerstand von CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> zeigt kein triviales Schweren-Fermionen-Verhalten mit einem Tieftemperaturmaximum bei  $T_K$ . Die Betrachtung des magnetischen Anteils des elektrischen Widerstandes durch Subtraktion der unmagnetischen Referenz LaNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> zeigt jedoch einen breiten Peak bei  $T \approx 100 \text{ K}$ .

Bei der Untersuchung der inelastischen Neutronenstreuung wird eine starke Verbreiterung der quasielastischen Linie beobachtet, die jedoch nur eine geringe Tempera-

turabhängigkeit aufweist. Dies deutet auf eine große Halbwertsbreite  $\Gamma$  bei  $T = 0\text{ K}$  und damit auf eine große Kondo-Temperatur hin. Der Verlauf der Halbwertsbreite der quasielastischen Streuung  $\Gamma(T)$  zeigt ein Minimum bei  $T \approx 30\text{ K}$  auf, was in guter Übereinstimmung mit der Kondo-Temperatur liegt und somit die theoretischen Betrachtungen der spezifischen Wärme bestätigt. Des Weiteren wird im gesamten, durch die Neutronen gemessenen, Bereich ( $0.4\text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 3\text{ \AA}^{-1}$ ) keine Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom Streuvektor  $Q$  beobachtet. Da man nach der Fermi-Flüssigkeits-Theorie einen linearen Anstieg von  $\Gamma(T)$  mit  $Q$  erwarten würde, deutet dies auf Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Verhalten hin.

Dieses Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Verhalten von  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  wird von Steglich *et al.* in den beiden Arbeiten [Steglich96a] und [Steglich97] mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstandes in äußeren Magnetfeldern durch die Nähe zu einem quantenkritischen Punkt begründet. Dieser quantenkritische Punkt hat seinen Ursprung in kurzreichweitigen antiferromagnetischen Fluktuationen, die von Fukuhara *et al.* [Fukuhara95] bei anisotropen Einkristallmessungen der magnetischen Suszeptibilität entdeckt wurden.

Durch die Substitution von Nickel durch Kupfer lassen sich diese Fluktuationen verstärken und das System kann von einem paramagnetischen in einen langreichweitig geordneten antiferromagnetischen Grundzustand überführt werden [Sparn88]. Interessanterweise weist die Substitutionsreihe  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$  zwei unterschiedliche Typen von Antiferromagnetismus auf [Loidl92]: während der Antiferromagnetismus für hohe Kupfer-Konzentrationen ( $x \leq 0.2$ ) vom Ordnen der lokalen Cer-Momente herrührt, beobachtet man im Bereich von  $0.5 < x < 0.75$  einen itineranten Band-Magnetismus mit antiferromagnetischem Charakter.

Die nähere Untersuchung des Übergangs von diesem itineranten Band-Magnetismus zum Nicht-Fermi-Flüssigen Grundzustand  $x > 0.8$  führt zu einem quantenkritischen Punkt bei der kritischen Nickel-Konzentration von  $x_c \approx 0.8$ , welcher sich durch einen logarithmischen Anstieg in der spezifischen Wärme  $C/T$  als auch in der Rela-

xationsrate in  $^{63}\text{Cu}$ -NMR-Messungen auszeichnet [Steglich96b].

Weitere Versuche das System  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  durch die Substitution von Cer durch Lanthan in einen antiferromagnetisch geordneten Grundzustand zu überführen und dabei ein quantenkritisches Szenario (wie es z.B. auch für  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  möglich wäre [Besnus87, Raymond97]) beobachten zu können, schlugen fehl. Die Dotierung mit Lanthan führte in der Reihe  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2\text{Ge}_2$  zwar zur erwarteten Vergrößerung des Kristallgitters und zur Abnahme der Einzelionen-Kondo-Temperatur, jedoch konnte keine magnetische Ordnung beobachtet werden [Pikul12]. Bereits ab einer Lanthan-Konzentration von 5% konnte hingegen ein Übergang vom Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Verhalten hin zu einem kohärenten Fermi-Flüssigkeit-Verhalten beobachtet werden. Dies deutet klar darauf hin, dass die antiferromagnetischen Fluktuationen in  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  von sehr schwacher Natur sein müssen und schon durch geringe Ausdünnung der magnetischen Cer-Momente unterdrückt werden. Eine weitere Erhöhung der Lanthan-Konzentration bringt das System wiederum in einen Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Bereich ( $0.5 \leq x \leq 0.98$ ) bis das System oberhalb von  $x = 0.98$  zur lokalen Fermi-Flüssigkeit wird.

Zusammenfassend lässt sich  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  als Kondo-System mit Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Charakter beschreiben, welches aufgrund schwacher antiferromagnetischer Fluktuationen nahe an einem quantenkritischen Punkt liegt. Durch die Substitution von Nickel durch Kupfer kann dieser quantenkritische Punkt erreicht werden und das System in einen antiferromagnetischen Grundzustand überführt werden. Ein sehr ähnliches Verhalten lässt sich für die im Folgenden betrachtete Verbindung  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  finden. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass auch hier durch die Kupfer-Dotierung ein quantenkritischer Punkt erzeugt wird und das System durch weitere Konzentrationserhöhung in einen antiferromagnetischen Grundzustand überführt wird.

## 2.4 CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub>

Wie in den letzten Abschnitten verdeutlicht wurde, gibt es unter den CeNi<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>-Systemen eine Vielzahl von verschiedenen Grundzuständen und Tieftemperatur-Mechanismen, die für die Festkörperphysik von hohem Interesse sind. Eine weitere hochinteressante Verbindung, die auch den CeNi<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>-Systemen angehört, stellt CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> dar. Ähnlich dem System CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, das im vorherigen Abschnitt (2.3) besprochen wurde, handelt es sich bei CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> um ein Kondo-System mit ungewöhnlichem Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Verhalten, das durch die Nähe zu einem quantenkritischen Punkt bedingt ist [Killer05].

CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> wurde zum ersten Mal 2003 auf der "International Conference on Magnetism" (ICM) in Rom als ein ungewöhnliches Nicht-Fermi-Flüssigkeit-System vorgestellt [Michor04]. Besonders interessant war hierbei der bisher höchste jemals unter den Ce-4*f*-Elektronen-Gittersystemen beobachtete elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme von  $\Delta C/T \approx 5.5 \text{ JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$  bei  $T = 80 \text{ mK}$ , ohne dass magnetische Ordnung einsetzt. Dieser Wert ist um mehr als ein 35-faches größer als der, den die isotype und isoelektronische Verbindung CeNi<sub>9</sub>Si<sub>4</sub>, die eine um 3% kleinere Einheitszelle und ein reguläres Kondo-Gitter besitzt, aufweist ( $\Delta C/T \approx 155 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ ) [Michor03]. Des Weiteren überschreitet dieser Sommerfeldkoeffizient auch die Werte anderer unmagnetischer (z.B. CeAl<sub>3</sub>, CeCu<sub>6</sub>, CeCuIn<sub>2</sub>) oder magnetischer (CeAl<sub>2</sub>, CePb<sub>3</sub>, CeAgIn<sub>2</sub>) Cer-Gittersysteme mit  $C/T \leq 1.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  [Stewart84, Gschneidner91]. Sogar beim Auftreten von quantenkritischen Szenarien in Cer-Systemen (z. B. CePd<sub>3</sub>B mit  $C/T \leq 3.38 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  [Gschneidner91], CeCu<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>, CeCu<sub>6-x</sub>Au<sub>x</sub>, CePd<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> oder Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> unter Druck [Sereni01]) wurden keine so großen  $C/T$ -Werte beobachtet.

Dieser extrem hohe Wert der spezifischen Wärme  $C/T$  ist bedingt durch einen logarithmischen Anstieg des Quotienten im Tieftemperaturbereich, der erst unterhalb von 200 mK abflacht. Ein ähnlicher Anstieg wird auch in der Suszeptibilität  $\chi$  beob-

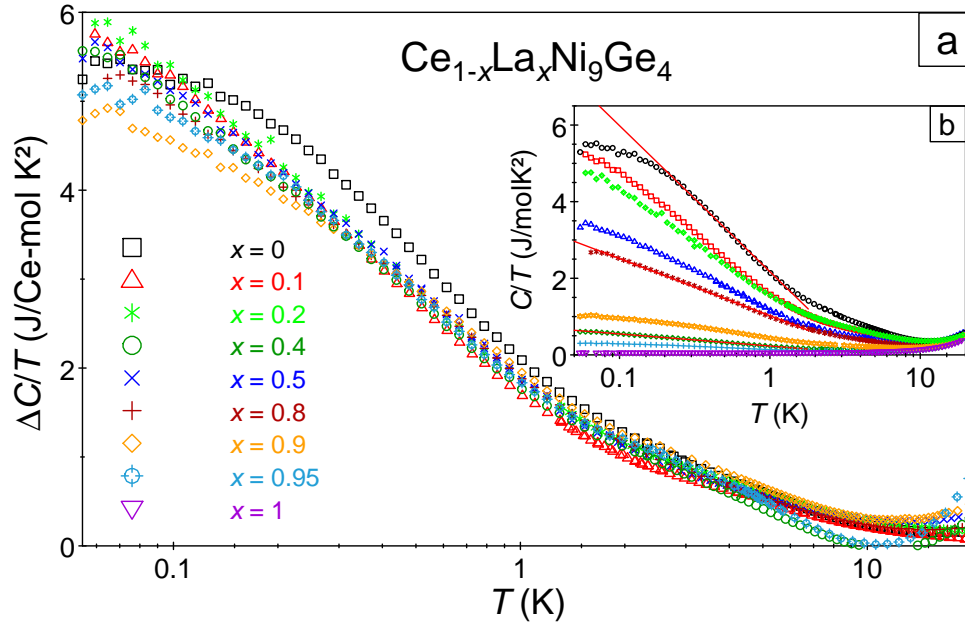


Abb. 2.3: a) Auf Cer-Konzentration normierter elektronischer Anteil von  $C/T$  der Verdünnungsreihe  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ . b) Die gesamte spezifische Wärme geteilt durch die Temperatur. Die roten Linien zeigen logarithmisches Verhalten,  $C/T \propto -\ln T$ , an (siehe [Killer04]).

achtet, welche jedoch bereits unterhalb von 2 K vom logarithmischen Verhalten abweicht. Während der logarithmische Anstieg klar auf den Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Charakter der Verbindung hinweist, konnte das unterschiedliche Abflachen von  $C/T$  und  $\chi$  auf einen vierfach entarteten Grundzustand ( $N = 4$ ) zurückgeführt werden [Scheidt06]. Um das Abweichen vom konventionellen Fermi-Flüssigkeits-Verhalten näher zu betrachten, wurde die Verdünnungsreihe  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$  untersucht. In Abbildung 2.3 b ist die spezifische Wärme dieser Reihe dargestellt. Während der Sommerfeldkoeffizient von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  unterhalb von  $T = 0.3$  K sättigt, zeigt  $C/T$  bei allen verdünnten Proben eine logarithmische Divergenz. Der auf ein Cer-Mol normierte elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme ist in Abbildung 2.3 a aufgetragen. Wie dort gut zu erkennen ist, lassen sich alle Proben bis auf die Muttersubstanz



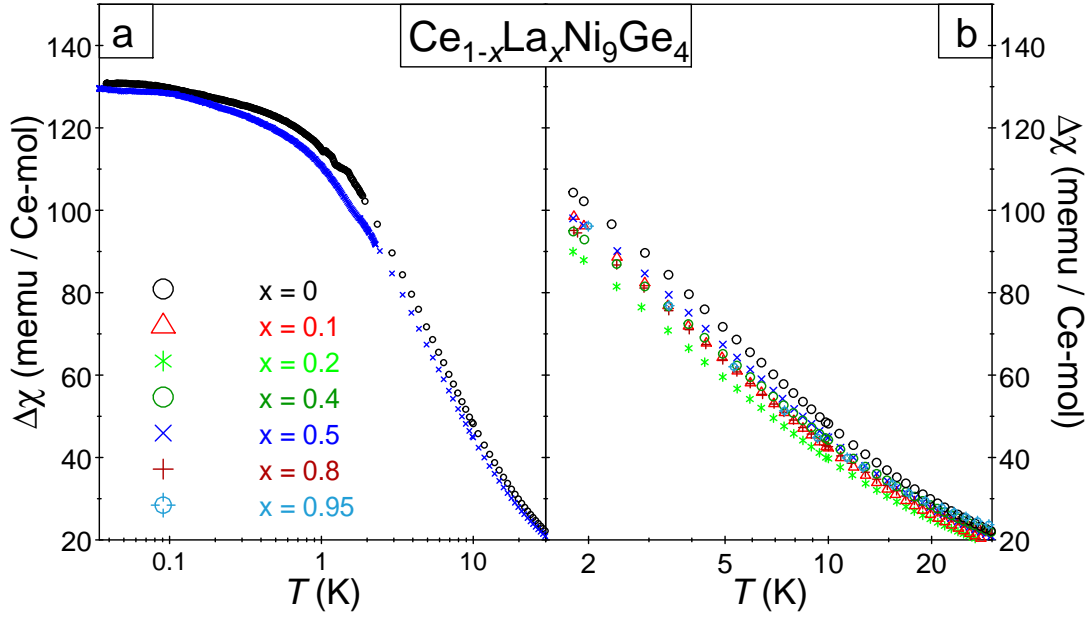


Abb. 2.4: Magnetische Suszeptibilität  $\Delta\chi$  der Verdünnungsreihe  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$  normiert auf ein Cer-Mol. a) zeigt den Tieftemperaturbereich für  $x = 0$  und  $x = 0.5$ . In b) sind alle Konzentrationen von 2 bis 30 K aufgetragen (siehe [Killer04]).

auf die Cer-Konzentration skalieren. Insbesondere wird dieser Effekt sogar für die höchste Lanthan-Konzentration von  $x = 0.95$  beobachtet. Dies ist ein klares Zeichen für einen starken Einzelioneneffekt der Cer-Ionen in  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$  [Killer04].

Abbildung 2.4 zeigt die auf ein Cer-Mol normierte magnetische Suszeptibilität  $\Delta\chi$  von  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ , die durch Subtraktion der jeweiligen Lanthan-Referenz gewonnen wurde. Wie in der spezifischen Wärme findet man im Temperaturbereich  $2 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$  ein logarithmisches Verhalten  $\chi \propto -\ln T$ . Unterhalb von  $T = 1 \text{ K}$  flacht die Suszeptibilität jedoch ab und wird konstant. Dieses Verhalten lässt einen Fermi-flüssigen Grundzustand erahnen. Es ergibt sich ein temperaturabhängiges Wilson-Verhältnis [Wilson75], da  $C(T)/T$  im Gegensatz zu  $\chi$  mindestens noch einhalb Dekaden weiter bis  $T = 200 \text{ mK}$  ansteigt. In Abbildung 2.4 b ist  $\Delta\chi$  über

der Temperatur für sämtliche Konzentrationen von 2 bis 30 K aufgetragen. Wie gut zu erkennen ist, skaliert die Suszeptibilität auch hinsichtlich der Cer-Konzentration. Dies ist ein erneuter, klarer Hinweis auf den Einzelionen-Charakter des Systems. Ausgehend von den Messdaten der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität wurde das Einzelionen-Verhalten sowie das ungewöhnliche, temperaturabhängige Wilson-Verhältnis von Anders und Pruschke [Anders06, Scheidt06] theoretisch durch Berechnungen der Numerischen-Renormierungs-Gruppen (NRG) [Wilson75] näher untersucht. Für die Betrachtung war die Aufspaltung des Grundzustandes des  $\text{Ce}^{3+}$ -Ions von großer Bedeutung. Dieser spaltet in einem tetragonalen Gitter in drei Kramer-Dubletts auf. Sind die Kristallfeldparameter nun vergleichbar zu denen einer kubischen Symmetrie, sind die zwei tiefliegenden Dubletts  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$ , die aus der Aufspaltung des tiefliegenden Quartetts  $\Gamma_8$  entstehen, gut getrennt vom höher liegenden Dublett  $\Gamma_6$ . Für die in [Anders06] diskutierten zwei Grenzfälle (kubisch und tetragonal) wurden deshalb nur die zwei tiefliegenden Dubletts  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$  betrachtet. Die Kristallfeldaufspaltung zwischen diesen zwei Dubletts verschwindet in einer kubischen Umgebung. Die Tieftemperaturphysik kann dann durch ein SU(4)-Anderson Modell bestimmt werden. Im Gegensatz dazu führt eine stark tetragonal verzerrte Kristallsymmetrie zu einer sehr großen Kristallfeldaufspaltung des Quartetts. In diesem Fall werden die Tieftemperatureigenschaften über ein SU(2)-Anderson Modell bestimmt, welches aufgrund der geringeren Entartung  $N$  eine signifikant kleinere Kondo-Temperatur  $T_K \sim \exp(-1/(NJ))$  besitzt. Die beste Beschreibung der experimentellen Daten liefert jedoch ein Szenario im Übergangsbereich der beiden Grenzfälle. In diesem Fall liegt die Kondo-Energie  $k_B T_K$  in der Größenordnung der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta = 10 \text{ K}$  [Scheidt06]. Der effektive Grundzustand erweist sich in diesem Fall als eine Zusammensetzung der beiden Dubletts  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$ , so dass das magnetische Signal sich von den einfachen SU(4)- und SU(2)-Anderson Modellen unterscheidet. Nachdem dieser Grundzustand eine Mischung aus Dublett und Quartett darstellt wird er als Quasiquartett bezeichnet.

Danach ist das Abweichen der physikalischen Eigenschaften von Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ni<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> vom konventionellen Fermi-Flüssigkeit-Verhalten begründet in der Wechselwirkung zwischen lokalem Kondo-Effekt und Kristallfeldaufspaltung. Denn bei tiefen Temperaturen tragen beide Dubletts maßgeblich zur magnetischen Antwort bei. Dies führt zu unterschiedlichen Beiträgen in statischer und dynamischer Suszeptibilität. Dies steht im Einklang mit den beobachteten Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität.

Dass sich in CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> die Energieskalen von Kristallfeldaufspaltung und Kondo-Effekt wirklich ähneln, konnten Michor *et al.* mit Hilfe der, am Einkristall gemessenen, anisotropen Eigenschaften der Suszeptibilität und Studien des quasi elastischen Verhaltens bei Neutronenstreuexperimenten zeigen [Michor06]. Danach setzt sich das Kristallfeldschema von CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> aus einem angeregtem Dublett  $\Gamma_6$  ( $\Delta \approx 11$  meV) und einem Quasiquartett bestehend aus  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$  zusammen. Dabei sind diese zwei Dubletts durch eine Energie von 0.5 meV voneinander getrennt. Die Kondo-Temperatur konnte zu  $T_K \simeq 0.3$  meV bestimmt werden. Da diese Energie im Bereich der Aufspaltung der unteren beiden Dubletts liegt, kann eine effektive Entartung des Grundzustandes von  $N \simeq 4$  angenommen werden. Diese Erhöhung der effektiven Grundzustandsentartung ist dafür verantwortlich, dass trotz antiferromagnetischer Fluktuationen, die in  $\mu$ SR-Experimenten beobachtet wurden [Michor12], eine magnetische Ordnung unterdrückt wird und das beobachtete Verhalten auftritt.

Um weitere Erkenntnisse zur Spin-Fluktuationsdynamik in CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> zu erlangen wurde im weiteren Verlauf die Liganden-Umgebung der Cer-Atome, die das kristallelektrische Feld erzeugen, durch gezielte Substitution beeinflusst. Hierbei wurde zunächst die Verbindung CeNi<sub>8</sub>CuGe<sub>4</sub> hergestellt, bei der ein Teil der Nickel-Atome durch Kupfer-Atome ersetzt wurde. Diese Verbindung zeigte interessanterweise in der spezifischen Wärme einen noch höheren  $\Delta C/T$ -Wert als er schon für CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub> gefunden wurde [Killer05]. Ähnlich wie bei anderen Cer-Systemen (wie z.B. CeNi [Soldevilla00] oder das in Abschnitt 2.3 angesprochene CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) führt in CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4</sub>

die Substitution von Nickel durch Kupfer in  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  zu einem antiferromagnetischen Übergang bei ca. 180 mK.

Dieser antiferromagnetische Übergang ist der Ausgangspunkt für die Betrachtung der kompletten Dotierungsreihe  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  bis  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ , die in Kapitel 4 behandelt werden soll. Da in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  das Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Verhalten durch die Nähe zu einem quantenkritischen Punkt bedingt ist, welcher durch antiferromagnetische Fluktuationen verursacht wird [Michor12], wird auch ein quantenkritisches Szenario wie z.B. bei  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  (siehe Abschnitt 2.3) erwartet.

## 3 Probenpräparation

In diesem Kapitel soll auf die Probenpräparation, insbesondere auf die Einkristallzucht, eingegangen werden.

### 3.1 Polykristalline Proben

Der Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Proben sind von polykristalliner Natur. Die Herstellung dieser Verbindungen (vor allem der Cu-haltigen) fand zum Teil im Zuge meiner Diplomarbeit statt [Peyker07]. Ausgangspunkt für die Synthese waren stöchiometrisch, bis auf  $\Delta m \leq 0.8\%$  genau abgewogene Reinelemente. Die Reinheit sowie die Bezugsquelle (soweit bekannt) der einzelnen Materialien sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Um äußere Verunreinigungen wie Oxidschichten zu entfernen wurden die Ausgangselemente einem Ätzprozess unterzogen. Die jeweils verwendeten Ätzlösungen sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der eigentliche Herstellungsprozess fand in einem Lichtbogenofen unter einer hochreinen Argon-Atmosphäre (Druck 800 mbar) statt. Um diese inerte Syntheseumgebung zu schaffen, wurde der Lichtbogenofen durch mehrfaches Evakuieren und Spülen mit Argon gereinigt. Zusätzlich wurde vor jedem Synthesevorgang eine Zirkonkugel aufgeschmolzen, um eventuell vorhandenen Restsauerstoff zu gettern. Die Herstellung der Proben fand in zwei Phasen statt. Während der ersten Phase wurden Nickel, Germanium und, falls in der Probe vorhanden, Kupfer bzw. Kobalt zusammengesmolzen, mehrfach gewendet und wieder aufgeschmolzen. Hierdurch sollte die Bildung der Fremdphase

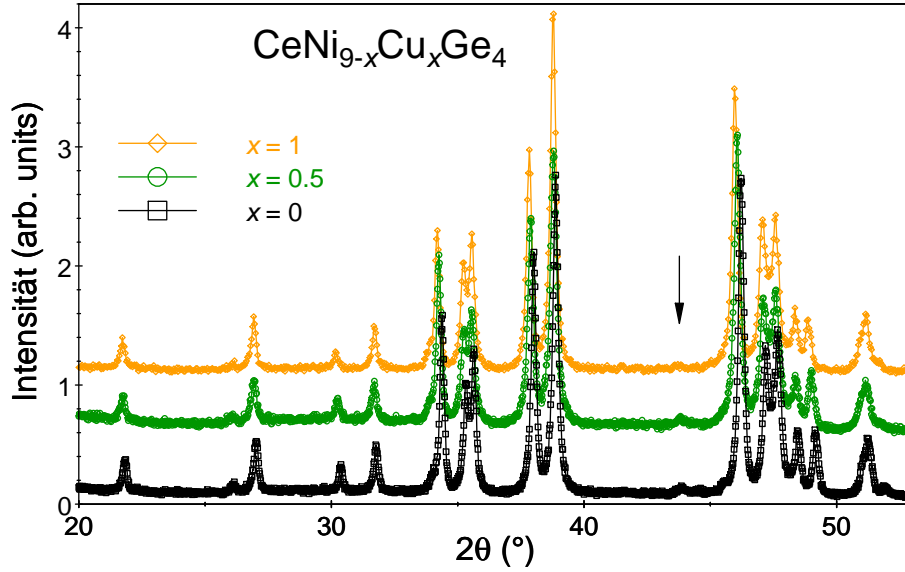


Abb. 3.1: Die Röntgendiffraktogramme von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  für  $x = 0; 0.5; 1$  zeigen deutlich, dass die verwendete Probenpräparationsmethode die Ausbildung der Fremdphase  $\text{GeNi}_3$ , die einen charakteristischen Reflex bei  $2\theta \approx 44^\circ$  besitzt, nahezu komplett unterdrückt.

$\text{GeNi}_3$ , die teilweise in der Vergangenheit beobachtet wurde [Peyker07], verhindert werden. Die in Abbildung 3.1 dargestellten Röntgendiffraktogramme zeigen für ausgewählte Kupfer-Proben ( $x = 0; 0.5; 1$ ), dass mit dieser Technik die Ausprägung dieser Fremdphase fast vollständig unterdrückt wird. Der für  $\text{GeNi}_3$  kennzeichnende Reflex bei  $2\theta \approx 44^\circ$  wird nahezu nicht mehr detektiert.

In der zweiten Phase der Synthese wurde die zuvor gewonnene Vorlegierung mit der entsprechenden Menge an Cer und/oder Lanthan zusammengeschmolzen. Um eine möglichst hohe Homogenität der Proben zu erzielen, wurden die Proben anschließend mindestens sechs Mal aufgeschmolzen und gewendet. Die auf diese Weise hergestellten Proben hatten typischerweise ein Gewicht von 500-3000 mg, wobei der Gewichtsunterschied zwischen Edukten und Produkten weniger als 1% betrug.

Zur Überprüfung der stöchiometrisch Zusammensetzung der Verbindungen wur-

Element	Reinheit	Herkunft	Ätzmittel
Cer	4N	Aldrich	-
Lanthan	3N8	Ames	-
Nickel	4N5	ChemPur	HCl/H <sub>2</sub> O (1:1)
Kupfer	6N	ABCR	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O (1:5)
Kobalt	4N8		
Germanium	5N	Aldrich	-

Tab. 3.1: Übersicht der verwendeten Elemente.

den ausgewählte Proben mittels *Inductively-Coupled-Plasma* (ICP)-Analytik untersucht. Im Rahmen der Auflösungsgenauigkeit des Gerätes (3%) konnten die Ce-, Ni-, und Cu-Konzentrationen bestätigt werden, die ursprünglich während der Präparation eingewogen wurden. Darüber hinaus wurden energiedispersive Röntgenspektroskopie-Analysen (EDX) an sortierten Proben durchgeführt. Im Rahmen des Fehlers konnte auch hier eine recht gute Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung gefunden werden, was zusätzlich auf eine homogene Verteilung der Elemente innerhalb der Probe schließen lässt.

Um die kristallographische Ordnung innerhalb der Proben zu verbessern und den Anteil unerwünschter Fremdphasen zu minimieren, wurden alle Proben einer Wärmebehandlung unterzogen. Hierfür wurden die Proben in ein mehrfach mit Argon gespültes und evakuiertes Quarzglasrohr eingeschmolzen. Zum zusätzlichen Schutz vor Verunreinigungen, die an der Glasrohrinnenseite vorhanden sein könnten, wurden die Proben vorher in Tantalfolie gewickelt. Die eigentliche Wärmebehandlung fand in einem Ofen bei 950 °C für mindestens eine Woche bei 950 °C statt.

Für Versuche, die eine größere Probenmenge ( $> 3$  g) forderten, wurden einzelne Teilproben ( $m \approx 3$  g) synthetisiert und im finalen Präparationsschritt miteinander vermengt. Z.B. wurden für die Neutronenexperimente Pulvermassen  $> 30$  g benötigt.

Hierfür wurde eine Vielzahl von Teilproben hergestellt. Diese wurden anschließend in einer Kugelmühle zu Pulver verarbeitet und im nächsten Präparationsschritt gesiebt, um eine homogene Korngrößenverteilung zu erzielen. Im letzten Schritt wurden dann die einzelnen Pulverproben miteinander vermischt. Auch für die Einkristallzuchtversuche mit Czochralski-Verfahren wurden größere Probenmengen benötigt. Hier wurden im letzten Schritt der Probenpräparation die Teilproben im Schmelztiegel der Zuchtanlage miteinander verschmolzen.

## 3.2 Einkristallzucht

Um die anisotropen Eigenschaften der hier vorgestellten Substanzen studieren zu können, sind Einkristalle von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde ein hoher Aufwand betrieben, um diese zugänglich zu machen. Leider blieb der Erfolg jedoch aus, sodass die erwünschten anisotropen Eigenschaften in dieser Arbeit nicht vorgestellt werden können. Ein Überblick über die verschiedenen Züchtungsversuche sowie ihre Ergebnisse soll jedoch im Folgenden trotzdem gegeben werden.

### 3.2.1 Czochralski-Verfahren

Beim Czochralski-Züchtungsverfahren wird polykristallines Ausgangsmaterial in einem wassergekühlten Cu-Levitationstiegel mittels Induktion aufgeschmolzen. Durch das angelegte Hochfrequenzfeld ( $P = 50 \text{ kW}$ ,  $\nu = 200 \text{ Hz}$ ) wird das Ausgangsmaterial erhitzt und in Schwebe gebracht. Dadurch wird ein Legieren der flüssigen Schmelze mit dem Tiegel verhindert. In die Mitte der Schmelze wird eine Wolframspitze eingetaucht, während die Temperatur der Schmelze oberhalb ihres Schmelzpunktes geregelt wird. Durch einen radialen Temperaturgradienten vom Rand zur Mitte der Schmelze wächst beim langsamen Herausziehen der Spitze polykristallines Ausgangsmaterial an. Nun wird die Temperatur der Schmelze soweit erhöht, dass sich der Durchmesser des anwachsenden Kristalls auf ungefähr 1-2 mm bei einer



Ziehgeschwindigkeit zwischen 5 und 20 mm/h reduziert. Mit Hilfe des so entstehenden Dünnhalses kann eine kinetische Keimauswahl realisiert werden, da durch die Verjüngung nur die dominanten Kristallkeime übrig bleiben. Dadurch erhält man im günstigsten Fall ein einkristallines Wachstum. Im Anschluss wird über die Generatorleistung die Temperatur soweit erniedrigt, dass der Durchmesser des Kristalls auf etwa 5 mm anwächst. Dieser Durchmesser wird dann idealerweise über eine Länge von 20 mm konstant gehalten. Allerdings ist dieser stationäre Zustand mit konstantem Durchmesser sehr labil und kann nur durch ständiges Nachregeln der Temperatur realisiert werden. Um die Züchtung letztendlich zu beenden, wird der Kristall mit hoher Geschwindigkeit (etwa 1000 mm/h) aus der Schmelze gezogen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass metallische Verbindungen mit hohen Schmelztemperaturen ( $T \leq 2000^\circ\text{C}$ ) tiegelfrei gezüchtet werden können. Darüber hinaus können mit Hilfe dieses Züchtungsverfahrens relativ große Einkristalle, welche vor allem für Neutronenexperimente benötigt werden, von kongruent schmelzenden Systemen hergestellt werden.

Das in dieser Arbeit betrachtete System wurde vorab in der Gruppe von P. Gille (Ludwig-Maximilians-Universität München) auf eine mögliche Czochralski-Zucht mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) untersucht. Hierbei wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  Proben analysiert. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist verhalten sich diese beiden Proben trotz nominell identischer Zusammensetzung und Präparation unterschiedlich. Geht man davon aus, dass der größter exotherme Peak der Kristallisation der gewünschten Phase zugeordnet werden kann, beginnt diese bei beiden Proben bei ähnlicher Temperatur ( $T(\text{Probe 1}) \approx 1030^\circ\text{C}$ ;  $T(\text{Probe 2}) \approx 1026^\circ\text{C}$ ). Während dieser exotherme Peak für Probe 2 der einzige ist, weist Probe 1 noch zwei weitere Stufen bei  $T \approx 1037^\circ\text{C}$  und  $T \approx 1067^\circ\text{C}$  auf. Diese Stufen sind Indikatoren für parasitäre Kristallisation von Fremdphasen, welche eine Kristallzüchtung der gewünschten Phase sehr erschweren kann und unter Umständen unmöglich macht. Aufgrund der Ergebnisse von Probe 2 kann also davon ausgegan-

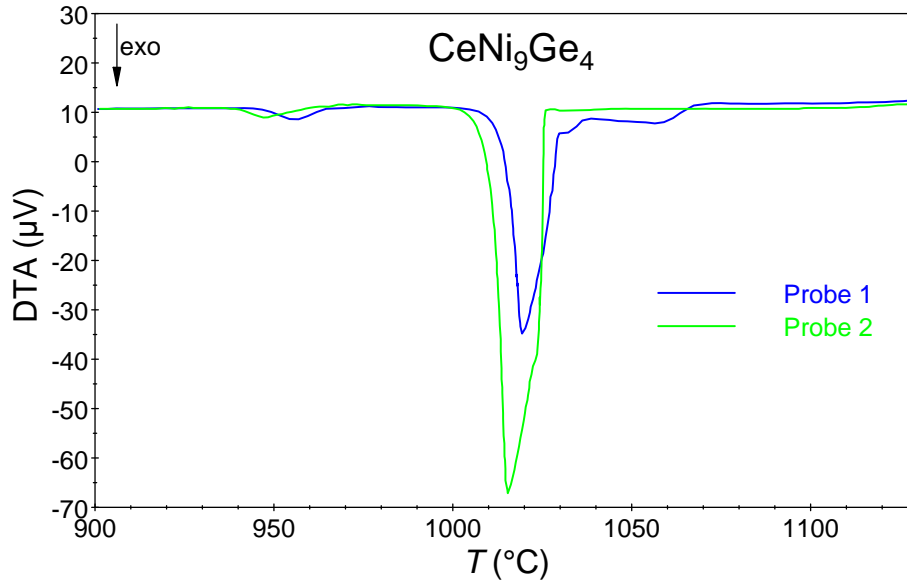


Abb. 3.2: Differenz-Thermoanalyse zweier  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  Proben. Während Probe 1 klare Anzeichen für parasitäre Kristallisation zeigt, weist Probe 2 nur den exothermen Peak der gewünschten Phase auf.

gen werden, dass generell eine Kristallzucht für das  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  System möglich ist, man jedoch aufgrund der Resultate von Probe 1 mit Schwierigkeiten rechnen muss. Untersuchungen weiterer Proben mit unterschiedlichem Präparationshistorie brachten ähnlich Ergebnisse, jedoch konnte nicht verstanden werden, durch welche präparativen Schritte die Ausbildung der parasitäre Kristallisation unterdrückt werden kann. Aus diesem Grund wurden mehrere Züchtungsversuche gestartet mit der Hoffnung, dass die Fremdphasen die Kristallisation der Zielphase nicht verhindert bzw. eine fremdphasenlose Probe verwendet wird. Die Züchtungsversuche wurden alle in einer Argon-Atmosphäre mit Drücken von  $p = 500 - 600$  mbar durchgeführt. Da bereits ein Einkristall der Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  zur Verfügung stand [Michor06] und es das Ziel war einen Kupfer-dotierten Einkristall zu generieren, wurde im ersten Versuch mit dem Ausgangsmaterials  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  gearbeitet. Zu Testzwecken wurde bei diesem Versuch nur eine geringer Materialmenge ( $m \approx 5$  g) ver-

wendet. Dabei stellte sich schnell heraus, dass für die vorhandene Apparatur eine deutlich größere Probenmenge benötigt wird, um eine für die Züchtung geeignete Schmelze erzeugen zu können. Aus diesem Grund wurden die nächsten Experimente mit Schmelzmassen zwischen 25 und 30 g durchgeführt. Bei der Optimierung der Züchtungsparameter zeigte eine Ziehgeschwindigkeit von  $v_{\text{zieh}} = 10 \text{ mm/h}$  gute Ergebnisse. Bei einer Rotation der Wolframspitze von  $U = 40 \text{ U/min}$  ergab sich ein homogenes Wachstum des Ausgangsmaterials. Für kleinere Rotationsgeschwindigkeiten ( $U < 30 \text{ U/min}$ ) wuchsen größere, feste Partikel auf dem Kristall. Mit den optimierten Züchtungsparametern wurden insgesamt zwei Kristalle gezüchtet. Leider bildete sich in keinem Fall einkristallines Material. Die Charakterisierung mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie zeigte die Bildung mehrerer Fremdphasen, u. a. die bekannte  $\text{GeNi}_3$ -Fremdphase und ein Abscheiden von elementarem Cer auf der Oberfläche. Da der gewünschte Erfolg ausblieb und man für die Züchtung im vorhandenen Induktionsofen sehr hohe Materialmengen benötigt, wurden die Versuche letztendlich eingestellt.

### 3.2.2 Flusszüchtung

Ein weniger materialkonsumierendes Verfahren zur Gewinnung von Einkristallen ist die Kristallzüchtung aus Schmelzlösungen. Sie ist das älteste Verfahren zur Herstellung von Einkristallen, da sie mit wenig Aufwand realisierbar ist. Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung oder durch Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert bei diesem Verfahren die zu züchtende Substanz. Oft wird dabei mit Lösungsmitteln gearbeitet, die bei Zimmertemperatur flüssig sind, da der Kristall nach der Züchtung dann problemlos von diesen getrennt werden kann. Zur Züchtung von intermetallischen Einkristallen bei hohen Temperaturen, wie z. B.  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ , kann jedoch nur ein Schmelzlösemittel, welches bei Raumtemperatur fest ist, verwendet werden. An das Lösungsmittel, im Folgenden auch als Flussmittel bezeichnet, stellen sich die Anforderungen einer möglichst hohen Löslichkeit der Verbindung bei Züchtungstempe-

ratur sowie einer großen Differenz zwischen Schmelztemperatur von Lösemittel und Verbindung. Bei Züchtungen aus einem Fremdfluss, wie z. B.  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  im In-Fluss [Canfield92], sollte zudem das Flussmittel nicht in die Kristallphase eingebaut werden können, um Verunreinigungen zu vermeiden. Daher werden Kristalle gerne aus dem Eigenfluss, wie z. B.  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  aus dem Cu-Fluss, gezüchtet [Canfield92].

Um die Züchtung zu beginnen erzeugt man eine gesättigte Lösung, indem das zu züchtende, polykristalline Ausgangsmaterial zusammen mit dem Lösungsmittel in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel aufgeschmolzen wird. Dies erfolgt zum Schutz vor Oxidation in einer Argon-Atmosphäre entweder in einem geschlossenen Quarzrohr oder in einem unter Argonfluss stehendem Röhrenofen. Beim Erhitzen wird die Temperatur einige Stunden oberhalb der Sättigungstemperatur gehalten, um ein homogenes Auflösen zu gewährleisten. Wird beim Abkühlen der Lösung die Sättigungstemperatur langsam unterschritten, kommt es in den übersättigten Bereichen der Lösung zur Bildung von Kristallkeimen. Dadurch wird die Übersättigung in der Umgebung der Keime zunächst aufgehoben. Aus diesem Grund hängt die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime beim weiteren Abkühlen erheblich von der Diffusionsgeschwindigkeit ab, mit der der Stofftransport zur Phasengrenze gelangt. Bei zu schneller Abkühlung wird die Übersättigung in Bereichen ohne Keime größer und es kommt zur Bildung weiterer Keime. Ziel der Züchtung ist jedoch das Wachstum von möglichst wenigen Keimen zu großen Kristalliten. Aus diesem Grund darf die Abkühlrate nur einige wenige  $^\circ\text{C}/\text{h}$  betragen. Mit dem Erstarren des Eutektikums ist die Züchtung beendet.

Vorteil der Flusszüchtung ist neben den vergleichsweise niedrigen Züchtungstemperaturen die viel kleinere Wachstumsgeschwindigkeit von einigen  $\text{mm}/\text{d}$  im Vergleich zu einigen  $\text{mm}/\text{h}$  beim Czochralski-Verfahren. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren besonders für nicht kongruent schmelzende Verbindungen wie  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  geeignet.

Im Rahmen der Synthese wurden Züchtungsversuche mit verschiedenen Flussmit-

teln durchgeführt. Da Indium sich bereits als geeignetes Flussmittel für diverse Cer-Verbindungen (z. B.  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  und  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ) herausstellte [Canfield92], war dies die erste Wahl. Das Ausgangsmaterial der Züchtung  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  wurde vor Beginn dieser im Lichtbogenofen hergestellt und anschließend zu Pulver gemörsert, um ein schnelles Auflösen zu bewirken. Die Züchtung wurde mit 40 mol%  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  in In und einer Abkühlrate von  $2^\circ\text{C/h}$  beginnend bei  $1000^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Zücht-dauer betrug ca. eine Woche. Das Auflösen der In-Matrix nach der Züchtung erfolgte mit konzentrierter Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ . Das daraus resultierende Material enthielt jedoch keine Einkristalle. Auch alternative Temperaturverläufe konnten an diesem Ergebnis nichts ändern.

In einem zweiten Anlauf wurde Zinn als Flussmittelkandidat getestet. Bei vergleich-baren Züchtungsparametern wurden diesmal nach dem Entfernen der Sn-Matrix mit verdünnter Salzsäure ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ ) erste Einkristalle gefunden. Zwei der so ent-standenen Einkristalle sind in Abbildung 3.3 zusammen mit der Elektronenmikro-skopaufnahme des rechten Einkristalls dargestellt. Die genau Analyse der Kristalle mittels Röntgendiffraktometrie und EDX zeigten jedoch, dass es sich bei den gewon-nenen Einkristallen um die Fremdphase  $\text{Sn}_4\text{Ni}_3$  handelte. Zinn reagiert demnach mit dem Ausgangsmaterial  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  und scheidet somit als Flussmittel aus.

Aufgrund dessen wurde versucht die Kristalle im Eigenfluss zu züchten. Hierfür wur-de neben Kupfer auch die aus dem binären Ni/Ge-Phasendiagramm bekannte eu-tektische Phase  $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$  als Flussmittel herangezogen. Während die Cu-Matrix mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  aufgelöst werden konnte, war es jedoch nicht möglich die  $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ -Matrix aufzulösen ohne auch das Ausgangsmaterial anzu-greifen. Deshalb wurde ein spezielles Filtrationsverfahren verwendet, um das Fluss-mittel von den Zuchtprodukten zu trennen. Hierfür wurde neben dem Flussmittel und dem Ausgangsmaterial noch ein Stöpsel aus Quarzwolle in die Zuchtumgebung im Quarzrohr eingeschweißt. Mittels einer Zentrifuge wurde am Ende der Züchtung das noch flüssige  $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ -Gemisch durch den Quarzwollestöpsel gefiltert, um die

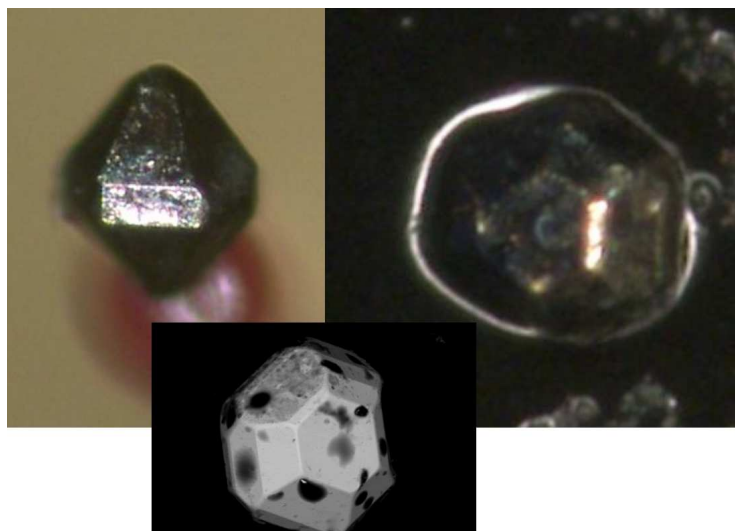


Abb. 3.3: Zwei aus dem Sn-Fluss gewonnene Einkristalle. Die Elektronenmikroskopaufnahme (Mitte unten), zeigt den rechten Einkristall.

Resultate der Züchtung zugänglich zu machen. Während die Züchtung im Cu-Fluss zu Kristallen binärer Cu/Ni- bzw Cu/Ge-Phasen führte, wurden über das  $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ -Gemisch Kristalle der binärer Ni/Ge-Verbindungen hergestellt. Die gewünschten  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ -Einkristalle konnten somit im Rahmen dieser Arbeit auch nicht durch Flusszüchtung zugänglich gemacht werden.

#### 3.2.3 Chemischer Transport

Eine weitere Möglichkeit zur Einkristallsynthese ist der chemische Transport. Bei diesem Verfahren wird ein schwer flüchtiger Stoff A zusammen mit einem gasförmigen Transportmittel B in einer Ampulle verschlossen, wobei der schwerflüchtige Stoff auf einer Seite der Ampulle positioniert wird. Aus der Reaktion der beiden Stoffe entsteht das Reaktionsprodukt C. Das Transportmittel wird so gewählt, dass das Reaktionsprodukt ebenfalls gasförmig ist. Aufgrund geänderter thermodynamischer Bedingungen (Temperatur, Druck), die z.B. durch bestimmte Lagerung im Ofen

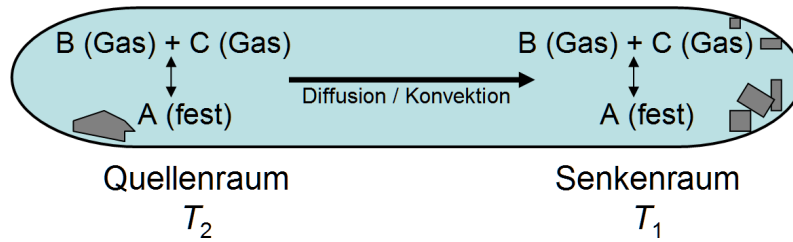


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau einer Transportampulle (aus [Knitter99]).

erzielt werden, kommt es an einer anderen Stelle der Ampulle zur Rückreaktion des gasförmigen Reaktionsprodukts C. Hierbei wird der schwerflüchtige Stoff A abgeschieden. Der schematische Aufbau einer Transportampulle ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Auf der linken Seite, im sogenannten Quellenraum, geht das feste Ausgangsmaterial A in die Gasphase über. Nach Transport auf die rechte Seite, dem sogenannten Senkenraum wird das Ausgangsmaterial A wieder als Feststoff abgeschieden. Festkörper und Gasphase stehen in beiden Reaktionsräumen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Die unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen zwischen den Reaktionsräumen, führen zu Diffusions- und Konvektionsprozessen, die die unterschiedlichen Gasphasen von der linken zur rechten Seite transportieren. Das Produkt sollte am Ende idealerweise als Einkristall vorliegen [Knitter99].

In dieser Arbeit wurden sowohl Jod als auch  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel und  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  als Ausgangsmaterial verwendet. Da auch diese Art der Einkristallsynthese leider erfolglos blieb, sollen nur kurz die Ergebnisse der beiden Versuche dargestellt werden. Während der chemische Transport mit Hilfe von Jod zu Kristallen von binären Ni/Ge-Verbindungen (u. a.  $\text{Ni}_{3.5}\text{Ge}$  und  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ ) führte, griff das  $\text{TeCl}_4$  bei einer Transporttemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  die Quarzampulle an. Dies führte neben Ni und Ge zu einem Transport von Si, sodass sich als Transportprodukt ein Ni/Ge/Si-Gemisch abschied. Auffällig war, dass bei beiden Versuchen die Cer-Atome nicht transportiert werden konnten. Dies legt die Vermutung nahe, dass diese für den

chemischen Transport mit den verwendeten Transportmittel zu schwer sind. Jedoch wurde in [Schmidt05] gezeigt, das  $\text{TeCl}_4$  für den Transport von Seltenerdvanadaten verwendet werden kann und somit in der Lage sein sollte Cer-Atome zu transportieren.



# 4 Quantenkritisches Szenario in

## $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$

In diesem Kapitel soll zum einen die Existenz eines quantenkritischen Punktes in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ , der durch die Wechselwirkung zwischen Kondo-Effekt und Kristallfeldaufspaltung bedingt ist, untersucht werden. Zum anderen soll der Übergang von eventuellem lokalem Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten zu kohärentem Antiferromagnetismus in diesem System näher betrachtet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, die in den folgenden Abschnitten behandelt werden, sind in den Artikeln [Peyker09], [Peyker10b], [Peyker10a] und [Peyker11b] veröffentlicht. Die dargestellten Abbildungen entstammt zum Teil diesen Veröffentlichungen.

### 4.1 Kristallographie

Die Struktureigenschaften von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  wurde im Zuge der zwei Arbeiten [Michor03] und [Michor04] ausführlich untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass das System in der für 1-9-4 Verbindungen typischen tetragonalen  $\text{LaFe}_9\text{Si}_4$ -Struktur kristallisiert und die Raumgruppe  $I4/mcm$  aufweist. Innerhalb dieser Struktur finden sich die Cer-Atome auf der  $4a$ -Wyckhoff-Position, die Germanium-Atome auf der  $16l$ -Position und die Nickel-Atome besetzen die kristallographischen  $16k$ -,  $16l$ - und  $4d$ -Plätze. Die Substitution der Nickel-Atome durch Kupfer, die in diesem Kapitel untersucht wird, kann dementsprechend auf drei unterschiedlichen Gitterplätzen

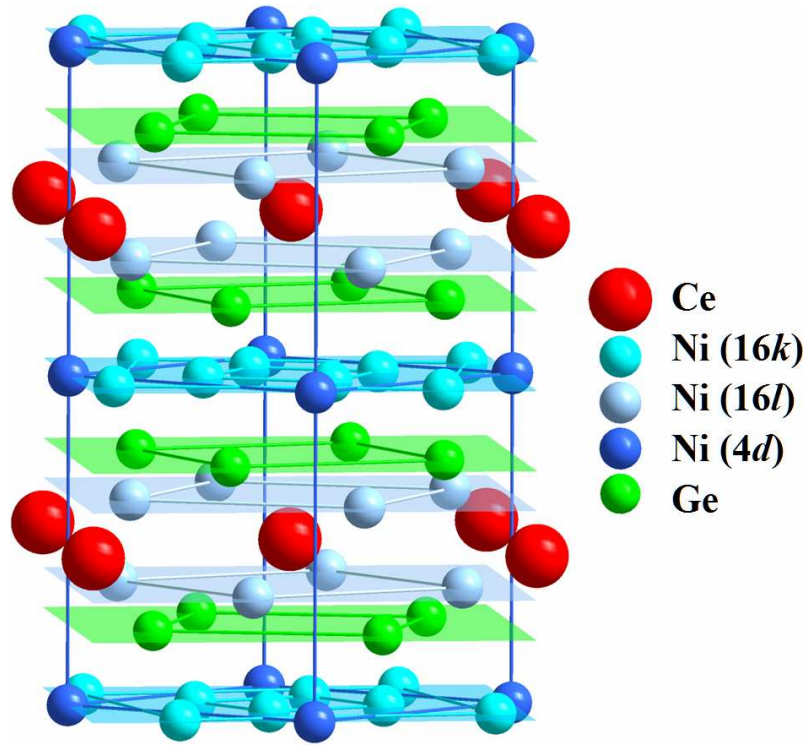


Abb. 4.1: Die Kristallstruktur von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , wie sie in [Michor03] zum ersten Mal gelöst wurde (aus [Peyker07]).

erfolgen. Ziel der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen ist es neben der Quantifizierung der konzentrationsabhängigen Zellparameteränderungen, denjenigen kristallographischen Nickel-Platz zu identifizieren, auf dem die Substitution bevorzugt stattfindet. Abbildung 4.1 zeigt den Aufbau des Kristallgitters von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ . Dieser diente als Ausgangsstruktur für die Rietveld-Verfeinerung der Diffraktionsdaten der Röntgen- und Neutronenexperimente.

Die Bestimmung der konzentrationsabhängigen Änderung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen der Röntgendaten, die durch Versuche am Pulverdiffraktometer entstanden. Für die Anpassung wurde das Programmpaket "FullProf" [Rodríguez-Carvajal01] verwendet, mit dem die Zellkonstanten, Hintergrundfaktoren und Formfaktoren verfeinert und bestimmt wurden. In Abbildung 4.2

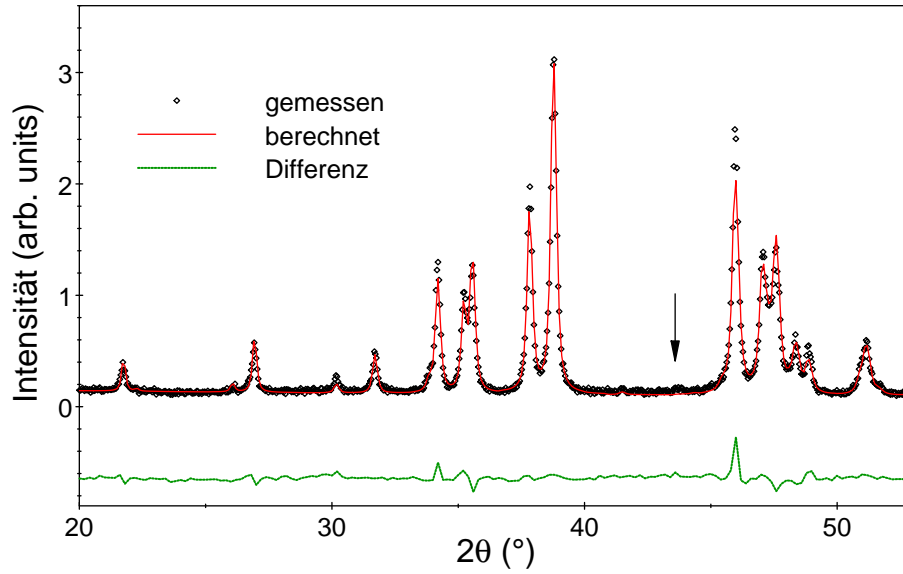


Abb. 4.2: Rietveld-Verfeinerung einer  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ -Probe. Wie anhand der Pfeilmarkierung zu sehen ist, tritt der in [Peyker07] beobachtete  $\text{NiGe}_3$ -Fremdphasenreflex nicht mehr auf.

ist das Röntgendiffraktogramm von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  mit der zugehörigen Rietveld-Verfeinerung und dem Differenzplot zu sehen. Es treten weder hier, noch in allen anderen hier vorgestellten Verbindungen, Fremdphasenreflexe auf, wie sie z.B. in [Peyker07] beobachtet wurden. Dies zeigt, dass die Optimierung des Verfahrens zur Probenpräparation in [Peyker07] erfolgreich umgesetzt wurde.

In Abbildung 4.3 sind die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  bzw.  $c$  sowie die ermittelten Zellvolumina in Abhängigkeit von der Kupfer-Konzentration  $x$  aufgetragen. Hieraus ist ersichtlich, dass mit steigender Kupfer-Konzentration die Gitterparameter nahezu linear von  $a = b = 7.963 \text{ \AA}$  bzw.  $c = 11.767 \text{ \AA}$  für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  auf  $a = b = 7.982 \text{ \AA}$  bzw.  $c = 11.844 \text{ \AA}$  für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  ansteigen. Der dadurch bedingt Volumenzuwachs innerhalb des Systems ist in Abbildung 4.3 durch ein Gerade angedeutet und beträgt bis zu  $\sim 1\%$ . Bereits an dieser Stelle kann erwartet werden, dass die Dotierung mit Kupfer in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , die eine derartige Volumensänderung nach sich zieht, signifi-

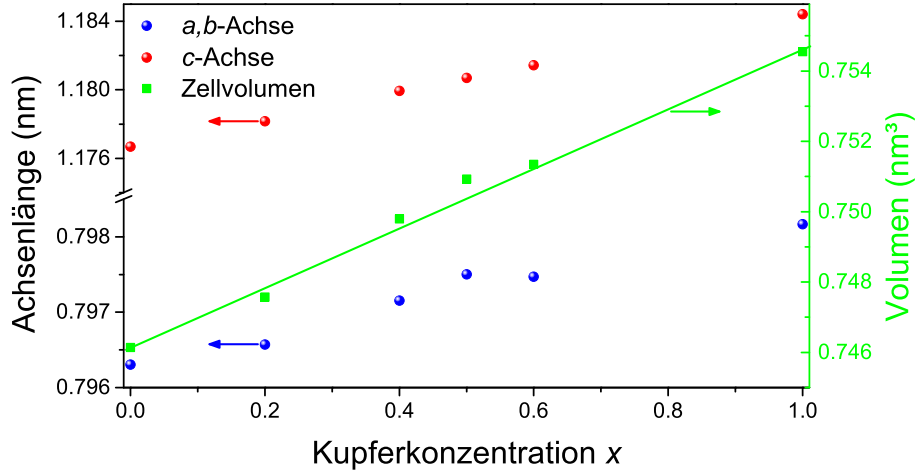


Abb. 4.3: Strukturparameter von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  in Abhängigkeit von der Kupfer-Konzentration  $x$ . Die Kreissymbole zeigen die Gitterparameter  $a, b$  bzw.  $c$  die mit steigender Kupfer-Konzentration zunehmen. Die Quadrate repräsentieren das daraus ermittelte Zellvolumen, das ebenfalls mit der Kupfer-Konzentration zunimmt.

kante Auswirkungen auf die Hybridisierungsstärke im System haben wird und die Aufspaltung der Energieniveaus des  $\text{Ce}^{3+}$ -Ions im Kristallfeld merklich beeinflusst. Da über die Analyse der gewonnenen Röntgenpulverdaten keine Aussage über die mögliche, strukturelle Unordnungen zwischen Nickel- und Germanium-Atomen (insbesondere auf Wyckhoff-Position  $16l$ ) getroffen werden konnte, wurde von H. Michor Untersuchungen einer  $\text{Ce}^{60}\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ -Probe am Neutronenpulverdiffraktometer HRPD am ISIS in Oxfordshire angestoßen. Das in dieser Probe enthaltene Nickel ist zu 89.0 % mit dem Isotop  $^{60}\text{Ni}$  angereichert, welches eine mittlere Neutronenstreuungslänge von 4.06 fm besitzt. Damit ist der Streulängenunterschied zum Germanium (8.185 fm), der zur Unterscheidung der Elemente notwendig ist, fast doppelt so groß wie für natürlich vorkommendes Nickel (10.3 fm). Für das Experiment wurden 6 g  $\text{Ce}^{60}\text{Ni}_9\text{Ge}_4$  in einen zylindrischen Probenhalter aus Vanadium gefüllt. Die Messung wurde bei 250 K durchgeführt. Die Ergebnisse des optimierten Struktur-

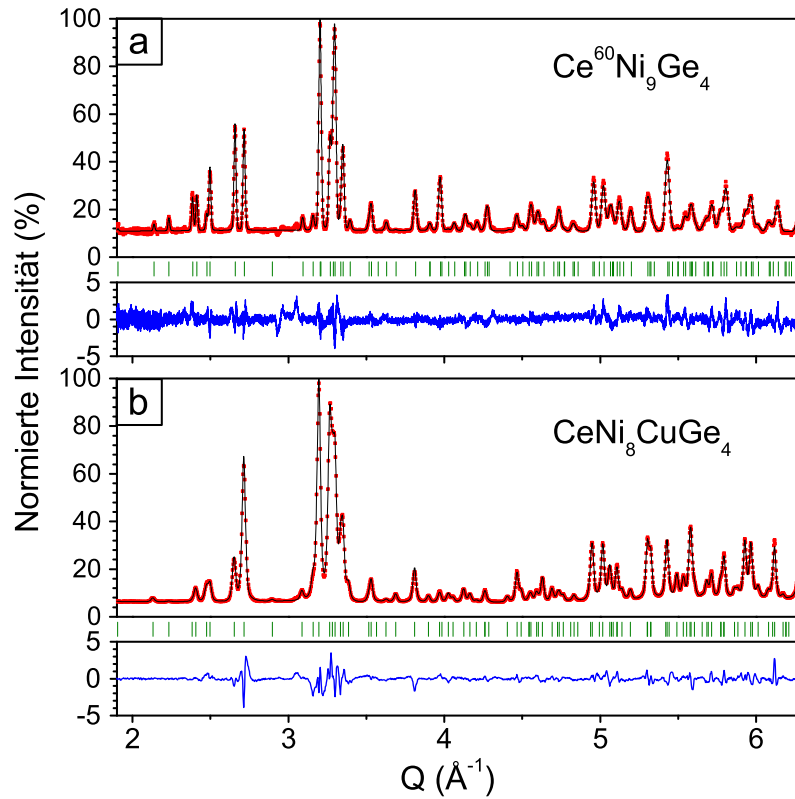


Abb. 4.4: Rietveld-Verfeinerungen der Neutronenpulverdiffraktometrie an a)  $\text{Ce}^{60}\text{Ni}_9\text{Ge}_4$  und b)  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  [Peyker11b]. Die Punkte (rot) stellen die gemessenen Daten dar, die durchgezogenen Linien (schwarz) sind das Resultat der Rietveld-Verfeinerung, die vertikalen Striche (grün) stehen für die Position der Bragg-Reflexe und die separat unterhalb aufgetragenen Linien (blau) spiegeln die Differenz zwischen experimentalen und theoretischen Daten wider.

modells (Abb. 4.4a) zeigen eine vollständig geordnete Lage der Cer-, Nickel- und Germanium-Atome auf ihren jeweiligen Plätzen. Die detaillierten Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Aufgrund dieser Resultate kann strukturelle Unordnung zwischen Nickel und Germanium ausgeschlossen werden [Peyker11b].

$$\text{Ce}^{60}\text{Ni}_9\text{Ge}_4 \text{ bei } T = 250 \text{ K}$$

$$\text{Gitterparameter } a = 7.9562(3) \text{ \AA}, c = 11.7525(5) \text{ \AA}$$

Atomposition	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$u_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Ce, 4a, 422	0	0	0.25	0.0089(3)
Ge, 16l, ..m	0.17333(3)	0.67333(3)	0.12249(2)	0.0066(2)
Ni, 4d, m.mm	0.0	0.5	0.0	0.0083(4)
Ni, 16k, m..	0.06721(8)	0.20286(8)	0	0.0030(3)
Ni, 16l, ..m	0.62429(8)	0.12429(8)	0.18095(6)	0.0086(3)

$$R_p : 4.38\%; R_{wp} : 4.01\%; R_{exp} : 1.79\%; \chi^2 : 5.01$$

Tab. 4.1: Strukturparameter von  $\text{Ce}^{60}\text{Ni}_9\text{Ge}_4$  gewonnen aus der Rietveld-Verfeinerung von den Daten der Neutronenpulverdiffraktometrie [Peyker11b].

Im Folgenden soll der Ni/Cu-Substitutionsmechanismus in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  auf kristallographischer Ebene näher beleuchtet werden. Ziel ist es die bevorzugte Lage der Kupfer-Atome im Kristallgitter zu identifizieren, um damit Kristallfeldeffekte, die im weiteren Verlauf der Arbeit eine große Rolle spielen werden, besser verstehen zu können. Da dies durch Analyse der gewonnenen Röntgenpulverdaten nicht möglich ist, wurden Neutronendiffraktionsversuche an  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  in die Wege geleitet. Das Experiment wurde am hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI am FRMII in Garching durchgeführt und durch Anatolij Senyshyn betreut, der anschließend auch die Auswertung übernahm. Die Messungen wurden bei einer Proben temperatur von 4 K und mit einer einfallenden Neutronenwellenlänge von  $\lambda = 1.548286 \text{ \AA}$  durchgeführt. Als Probenhalter diente ein zylindrischer Vanadium Behälter der einen Durchmesser von 14 mm und eine Wandstärke von 0.15 mm hatte. Insgesamt wurde für den Versuch eine  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ -Pulvermenge von ca. 6 g verwendet. Die Auswertungen wurden auch hier mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung durchgeführt, wobei

CeNi <sub>8</sub> CuGe <sub>4</sub> bei $T = 4\text{ K}$				
Gitterparameter $a = 7.95941(9)\text{ \AA}$ , $c = 11.79895(16)\text{ \AA}$				
Atomposition	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$u_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Ce, 4a, 422	0	0	0.25	0.0016(8)
Ge, 16l, ..m	0.17271(11)	0.67271(11)	0.12369(9)	0.0081(3)
Ni, 4d, m.mm	0	0.5	0	0.0062(4)
Ni/Cu*, 16k, m..	0.06782(12)	0.20365(13)	0	0.0058(2)
Ni, 16l, ..m	0.62437(9)	0.12437(9)	0.18080(7)	0.00567(19)
$R_p : 2.31\%; R_{wp} : 3.11\%; R_{exp} : 1.21\%; \chi^2 : 6.68$				

\*Position mit gemischter Besetzung: 75 at. % Ni, 25 at. % Cu

Tab. 4.2: Strukturparameter von CeNi<sub>8</sub>CuGe<sub>4</sub> gewonnen aus der Rietveld-Verfeinerung von den Daten der Neutronenpulverdiffraktometrie [Peyker11b].

im ersten Schritt die Homogenität der Probe überprüft wurde. Hierbei fiel eine gewisse Reflexverbreiterung über den im Experiment zugänglichen  $Q$ -Bereich auf, der durch einen Größeneffekt im Pulver erklärt werden konnte. Dieser schwache mikroskopische Effekt wurde im weiteren Verlauf der strukturellen Rietveld-Verfeinerung über Caglioti Profilparameter kompensiert. Nachdem das Strukturmodell bestätigt wurde, galt es die Kupfer-Atome in Gitter zu lokalisieren. Hierfür wurden die einzelnen Nickel-Plätze nacheinander mit Kupfer-Atomen besetzt und die Verfeinerung auf bestmögliche Konvergenz getestet. Die Eingrenzung der Kupfer-Atome auf den Nickel-Platz mit 16k-Symmetrie führte unter der Annahme einer geteilten Besetzung dieses Platzes mit 75% Nickel und 25% Kupfer zum besten Ergebnis. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in Abbildung 4.4b und in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Aufgrund der Resultate dieser kristallographischen Analyse kann davon ausgegangen werden, dass die Substitution von Nickel durch Kupfer bevorzugt auf der Wyckoff-

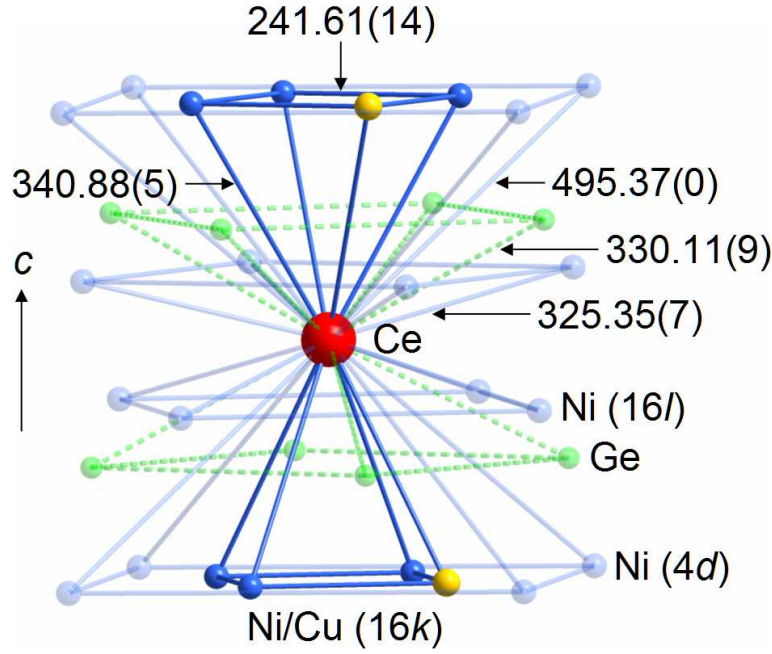


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der kristallographische Cer-Umgebung, bei der 25 % der Nickel-Atome durch Kupfer ersetzt sind [Peyker11b]. Interatomare Abstände sind in pm angegeben. Die oberen Elementquadrate sind jeweils zu den zugehörigen unteren um einen Winkel von  $35^\circ$  verdreht (siehe [Killer05]).

Position  $16k$  erfolgt. Gestützt wird diese Annahme durch zwei voneinander unabhängigen theoretische Untersuchungen. Zum einen die Betrachtung der Elektronenzustandsdichte (DOS) [Gold13], deren theoretische Berechnung unter Berücksichtigung der Kupfer-Substitution auf dem  $16k$ -Platz eine um 12 % abgesenkte Zustandsdichte an der Fermi-Kante im Vergleich zur  $16l$ -Position aufweist. Zum anderen wird bei energetische Berechnungen, die von Volker Eyert am Lehrstuhl Experimentalphysik VI der Universität Augsburg im Zuge der Arbeit [Peyker09] durchgeführt worden sind, ein Minimum für eine 25%-ige Besetzung des  $16k$ -Platzes mit Kupfer-Atomen gefunden.

Da man von einer homogenen Verteilung der Kupfer-Atome ausgehen kann, wird



folglich für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  im Mittel jedes vierte Nickel-Atom auf dem  $16k$ -Platz durch ein Kupfer-Atom ersetzt. Dies ist schematisch in Abbildung 4.5 eingezeichnet. Aufgrund der statistische Verteilung der Kupfer-Atome auf dem  $16k$ -Platz, kann davon ausgegangen werden, dass diese Substitution im Mittel keinen schwerwiegenden Symmetriebruch zur Folge hat. Dementsprechend kann die Punktsymmetrie des Cer-Atoms weiterhin als  $422$  angenommen werden.

## 4.2 Magnetische Suszeptibilität

Um die magnetischen Eigenschaften von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  untersuchen zu können wurde die magnetische Suszeptibilität im Temperaturbereich von 45 mK bis 400 K bestimmt.

In Abbildung 4.6 a ist für die Probenreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  die inverse magnetische Suszeptibilität, die um den paramagnetischen Anteil  $\chi_0$  bereinigt wurde, linear über der Temperatur aufgetragen. Oberhalb von 100 K zeigen alle Verbindungen einen linearen Anstieg, was auf ein modifiziertes paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten mit  $\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0$  hindeutet. Dies gibt einen ersten Hinweis auf die Gesamtaufspaltung des Kristallfeldes, die somit im Bereich von 100 K liegt. Anpassungen der experimentellen Daten an das Curie-Weiss-Verhalten liefern die in Tabelle 4.3 aufgeführten Werte und sind in Abbildung 4.6 durch durchgezogene Linien angedeutet. Das aus der Curie-Konstante  $C$  bestimmte effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  kann im Rahmen des Fehlers für alle Verbindungen dem theoretischen Wert ein freies  $\text{Ce}^{+3}$ -Ion von  $2.54 \mu_B$  zugeordnet werden. Die aus den Schnittpunkten der Anpassungslinien mit der  $x$ -Achse bestimmten Curie-Weiss-Temperaturen  $\Theta$  sind alle negativ und weisen auf einen antiferromagnetischen Charakter der Verbindungen hin (siehe Abb. 4.6 b).

Das isostrukturelle  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$  zeigt im Vergleich dazu einen reinen Pauli-Paramagnetismus über den gesamten Temperaturbereich mit einem Tieftemperaturlimit  $\chi(T)$

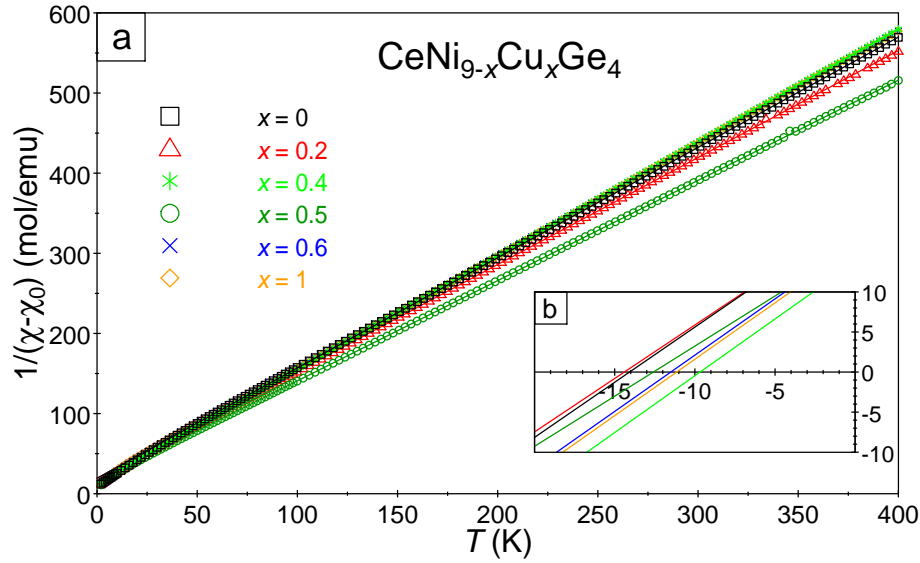


Abb. 4.6: a) Die inverse magnetische Suszeptibilität von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ , die um den paramagnetischen Anteil  $\chi_0$  bereinigt wurde, linear aufgetragen über der Temperatur. Oberhalb von 100 K zeigen alle Verbindungen ein Curie-Weiss-Verhalten. Die entsprechenden Anpassungen sind durch durchgezogenen Linien angedeutet. In b) sind die Schnittpunkte dieser Anpassungskurven mit der  $x$ -Achse eingezeichnet, welche zur Bestimmung der Curie-Weiss-Temperatur  $\Theta$  verwendet wurden [Peyker07].

von 1.1 memu/mol. Dieser Pauli-paramagnetische Grundzustand von  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$  ist für weitere Berechnungen von großem Vorteil, da die Gitterparameter in diesem unmagnetischen System in erster Näherung mit denen von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  identisch sind. Auf diese Weise können die  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$ -Daten in erster Näherung zum Abzug der Gitteranteile genutzt werden und somit die Anteile der magnetischen Ce-Ionen extrahiert werden.

Das Tieftemperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 4.7a halblogarithmisch über der Temperatur aufgetragen. Alle Verbindungen zeigen einen logarithmischen Anstieg Richtung tiefere Temperaturen. Das Abflachen des loga-

Kupfer-Konzentration $x$	0	0.2	0.4	0.5	0.6	1
$\Theta$ (K)	-14.1	-14.4	-9.7	-12.6	-11.5	-11.1
$\chi_0$ (memu/mol)	0.90	0.90	0.89	0.96	0.91	0.89
$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	2.53	2.45	2.38	2.53	2.39	2.38

Tab. 4.3: Experimentelle Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen an  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . Aufgelistet ist die Kupfer-Konzentration  $x$ , die paramagnetische Curie-Weiss-Temperatur  $\Theta$ ,  $\chi_0$  und das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  [Peyker07].

rithmischen Anstiegs bei  $T \approx 1.6$  K der Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  kann auf das in Kapitel 2.4 beschriebene Kondo-Gitter-Verhalten zurückgeführt werden. Unterhalb von  $T = 0.1$  K nimmt die Suszeptibilität einen annähernd konstanten Wert von 135 memu/mol an, wie es auch aus der Literatur bekannt ist [Killer04]. Die Ni/Cu-Substitution in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  führt zur Unterdrückung des Abflachens der Tieftempertursuszeptibilität. Gleichzeitig wird der Temperaturbereich, in der die magnetische Suszeptibilität logarithmisch divergiert, zu tieferen Temperaturen ausgedehnt (von  $T \approx 1.6$  K für  $x = 0$  zu  $T \approx 0.2$  K für  $x = 0.2$ ). Für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  wird schließlich ein logarithmisches Verhalten  $\chi(T) \propto -\ln(T)$  bis zu einer minimalen Temperatur von 60 mK beobachtet (siehe Abb. 4.7b). Dies ist der erste klare Hinweis auf ein quantenkritisches Verhalten.

Für höhere Kupfer-Konzentrationen  $x > 0.4$  bilden sich Maxima in  $\chi(T)$  aus, die auf Phasenübergänge zu antiferromagnetischer Ordnung hinweisen. Für  $x = 0.5$  deutet sich dies in einem Abknicken der Suszeptibilität bei ca. 55 mK an. Im Gegensatz dazu ist für  $x = 0.6$  bereits ein klares Maximum bei  $T \approx 100 \pm 5$  mK zu erkennen. Mit steigender Kupfer-Konzentration  $x$  verschiebt dieser Übergang zu höheren Temperaturen (für  $x = 1$  zu  $175 \pm 5$  mK).

Um den langreichweitigen Antiferromagnetismus in  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  bestätigen und

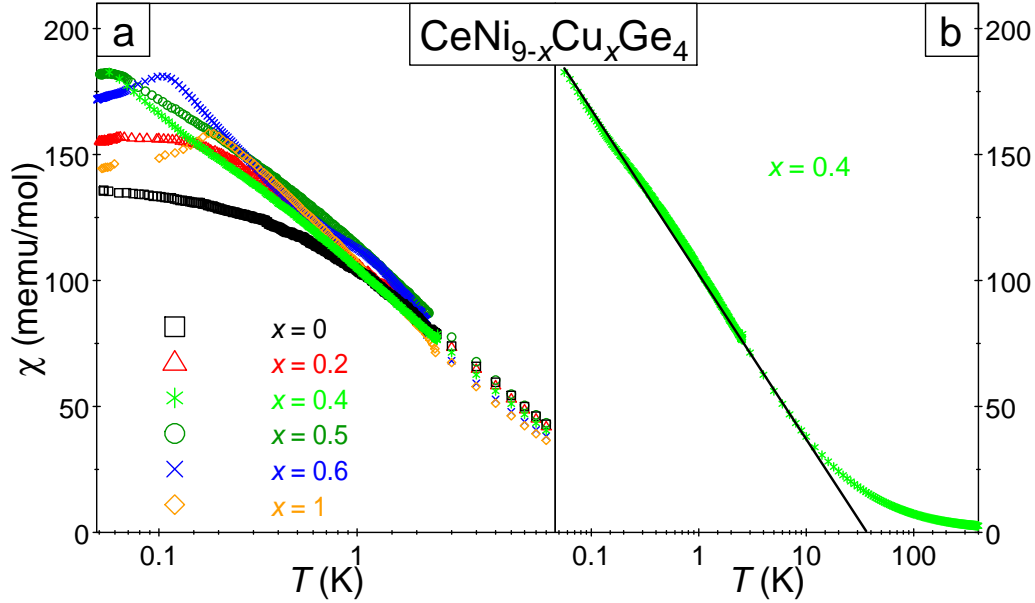


Abb. 4.7: a) Halblogarithmische Darstellung der magnetische Suszeptibilität über der Temperatur von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . Für Kupfer-Konzentrationen  $x > 0.4$  wird ein antiferromagnetischer Übergang beobachtet. b) Der logarithmische Anstieg von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  über zwei Dekaden bis zu einer Temperatur von 50 mK weist auf einen quantenkritischen Punkt hin [Peyker09].

Spinglasverhalten ausschließen zu können, wurde die AC-Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen und zwei unterschiedlichen Frequenzen (95 Hz und 995 Hz) gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Da das Maximum der AC-Suszeptibilität keine signifikante Frequenzabhängigkeit zeigt, lässt sich ein magnetischer Spinglasübergang ausschließen. Ähnlich wie bei  $\text{UCu}_4\text{Pd}$  [Körner00] ist diese Frequenzunabhängigkeit ein klares Anzeichen für langreichweitige antiferromagnetische Ordnung. Darüber hinaus wird der antiferromagnetische Charakter dieses Systems anhand von Myonen-Spin-Relaxations Experimenten bestätigt [Michor12]. Die Untersuchungen wurden an  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ ,  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$

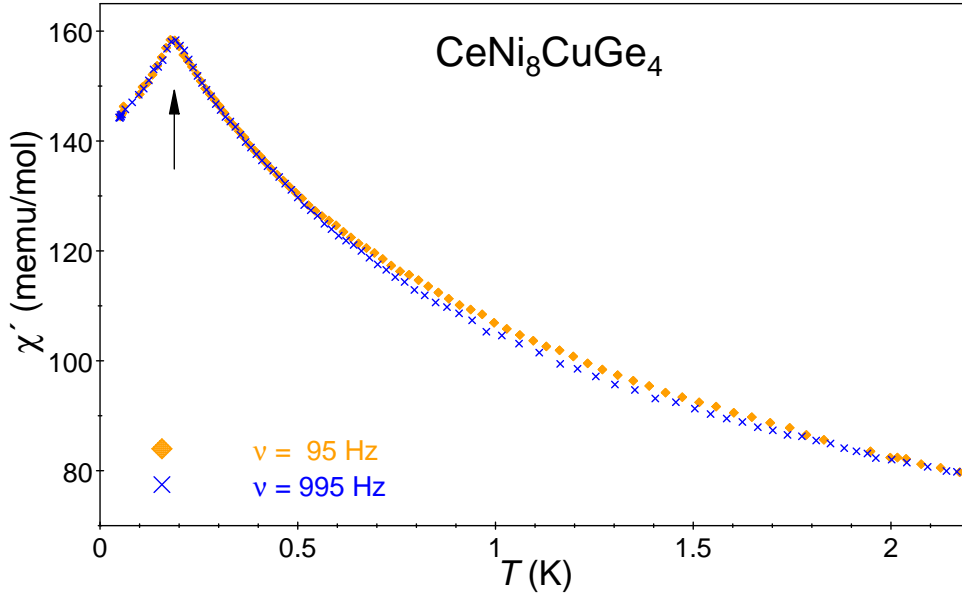


Abb. 4.8: AC-Suszeptibilität von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ , linear über der Temperatur aufgetragen für zwei unterschiedliche Frequenzen (95 Hz und 995 Hz). Da das Maximum keine signifikante Frequenzabhängigkeit aufweist, kann Spinglasverhalten ausgeschlossen werden [Peyker09].

und  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  durchgeführt. Keine dieser Verbindungen zeigten bei Messungen bis zu einer Temperatur von 40 mK spinglas- oder clusterglasartigen Magnetismus.

### 4.3 Spezifische Wärme

Die Beobachtungen in der magnetischen Suszeptibilität werden durch Messungen der spezifischen Wärme untermauert. Der Quotient aus spezifischer Wärme und Temperatur  $C/T$  im Fall von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  ist in Abbildung 4.9a für den Temperaturbereich  $0.06 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  halblogarithmisch aufgetragen. Bei hohen Temperaturen ( $T > 10 \text{ K}$ ) zeigen alle Verbindungen ein Verhalten, das für phononische Anregungen charakteristisch ist. Wie bereits in Kapitel 2.4 besprochen, zeigt die Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  mit abnehmender Temperatur ab  $T \approx 1.1 \text{ K}$  einen logarithmischen An-

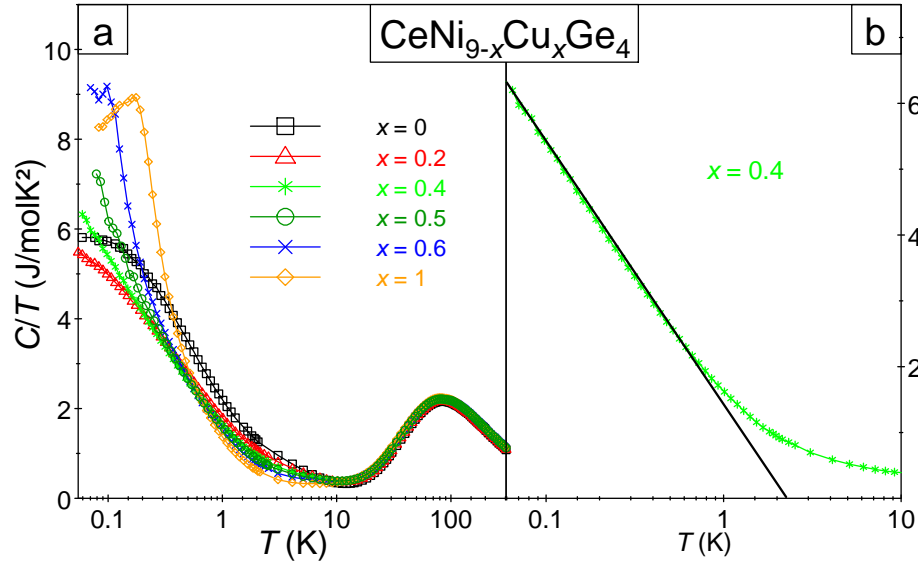


Abb. 4.9: a) Der Quotient aus molarer Spezifischer Wärme und Temperatur  $C/T$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  aufgetragen über der Temperatur  $T$  für den Bereich  $0.06 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Bei hohen Temperaturen dominiert der phononische Anteil während bei tiefen Temperaturen für  $x > 0.5$  die Ausprägung des antiferromagnetischen Phasenübergangs beobachtet wird. b) Analog zur magnetischen Suszeptibilität zeigt  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  auch in der spezifischen Wärme einen logarithmischen Anstieg Richtung tiefen Temperaturen, der representative für einen quantenkritischen Punkt ist [Peyker09].

stieg  $C/T \propto -\ln(T)$  der bei  $T \approx 250 \text{ mK}$  abflacht. Der Punkt, bei dem das Abflachen einsetzt, verschiebt durch die Ni/Cu-Substitution ( $x = 0.2$ ) zu tieferen Temperaturen. Darüber hinaus kommt es zu einer Verringerung der  $C/T$ -Werte. Durch weitere Erhöhung der Kupfer-Konzentration divergiert die spezifische Wärme und es wird für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  ein  $C/T \propto -\ln(T)$ -Verhalten über mehr als eine Dekade bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 60 mK beobachtet (siehe Abb. 4.9b). Im Vergleich zur magnetischen Suszeptibilität muss allerdings festgestellt werden, dass keine direkte Proportionalität  $\chi \propto C/T$  im logarithmischen Verhalten besteht. Statt-

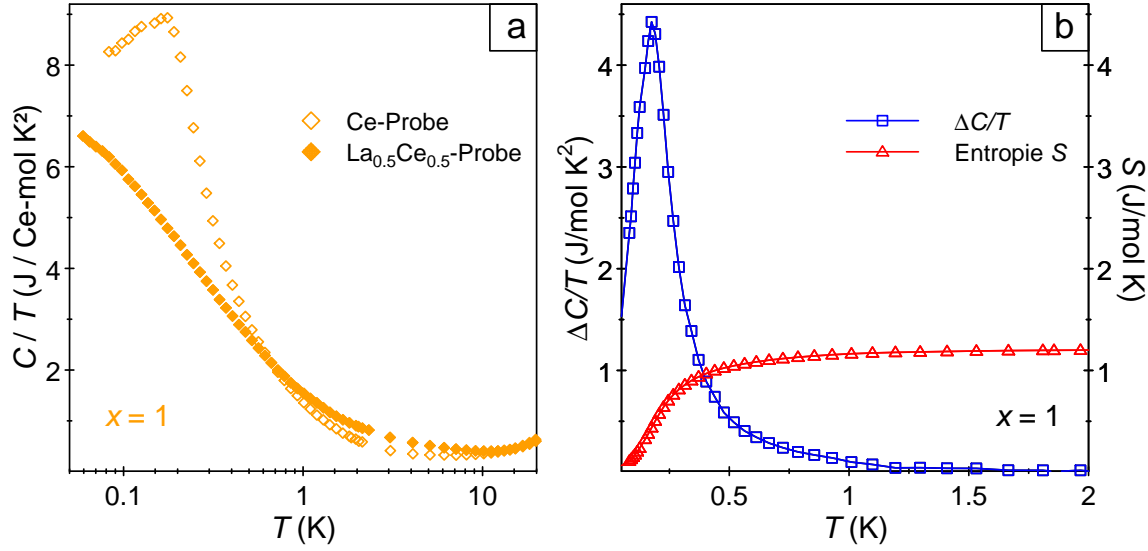


Abb. 4.10: a) Die spezifische Wärme  $C/T$  der Verbindungen  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  und  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_8\text{CuGe}_4$ . b) Die Differenz der spezifische Wärme  $C/T$  der Verbindungen  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  und  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_8\text{CuGe}_4$  und die daraus berechnete Entropie  $S$  [Peyker10a].

dessen deutet sich ein temperaturabhängiges Wilson-Verhältnis der beiden Größen an, wie es für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  bereits diskutiert wurde [Scheidt06, Anders06]. Hier wurden Kristallfeldeffekte für dieses unterschiedliche Verhalten verantwortlich gemacht. Oberhalb von einer Kupfer-Konzentration von  $x = 0.4$  weisen Anomalien in der spezifischen Wärme auf magnetische Phasenübergänge hin. Für  $x = 1$  wird dieser Phasenübergang bei einer Temperatur von  $T_N \approx 175 \text{ mK}$  beobachtet. Da im Bereich des magnetischen Phasenübergangs die schweren Elektronen einen Großteil zur spezifischen Wärme beitragen, werden hier  $C/T$ -Werte größer  $9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  beobachtet.

Auffällig ist, dass das Maximum in der spezifischen Wärme, welches den antiferromagnetischen Übergang charakterisiert, nur etwa 20 % des theoretisch erwarteten  $C/T$ -Wertes erreicht. Um dieses Phänomen besser verstehen und quantifizieren zu können

wurden Entropieuntersuchungen an der, um 50% der Cer-Atome reduzierten, Substitutionsreihe  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  durchgeführt [Peyker10a]. Die Ausdünnung des Cer-Gitters durch unmagnetische Lanthan-Atome in dieser Substitutionsreihe führt dazu, dass sich keine langreichweitige Ordnung zwischen den magnetischen Cer-Atomen ausbilden kann. Somit wird der antiferromagnetische Phasenübergang unterdrückt. Exemplarisch wird dies in Abbildung 4.10a für eine Kupfer-Konzentration von  $x = 1$  dargestellt, da bei dieser reinen Cer-Verbindung der antiferromagnetische Übergang am stärksten ausgeprägt ist. Während für die reine Cer-Verbindung der antiferromagnetische Übergang als Maximum von  $C/T$  beobachtet werden kann, bleibt magnetische Ordnung für die mit Lanthan verdünnte Verbindung aus. Dieses Verhalten ermöglicht es eine quantitative Aussage über die Entropie des antiferromagnetischen Übergangs zu treffen, da diese über die Differenz des Quotienten  $C/T$  der beiden Verbindungen zugänglich ist. In Abbildung 4.10b ist die Differenz  $\Delta C/T$  und die daraus resultierende Entropie  $S$  für die Kupfer-Konzentration  $x = 1$  dargestellt. Die Abschätzung der Entropie des antiferromagnetischen Übergangs ergibt einen Wert von  $S = 1.2 \text{ J/molK}$ . Dies entspricht in etwa 20 % des theoretisch erwarteten Wertes von  $R \ln 2 \approx 5.8 \text{ J/molK}$ , wie es die Untersuchungen der Spezifischen Wärme von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  bereits erwarten ließen. Somit scheint der Einzelionen-Kondo-Effekt nicht nur in der undotierten Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  eine große Rolle zu spielen, sondern auch im magnetisch geordneten Bereich zu einer gewissen Abschirmung der magnetischen Momente zu führen. Besonders interessant ist hierbei die Tatsache, dass auch jene Verbindung ( $x = 0.4$ ), die eine Divergenz in magnetischer Suszeptibilität und Spezifischer Wärme aufweist (vgl. Abb. 4.7 und Abb. 4.9), dementsprechend noch starken Einzelionen-Charakter ausweist.

### 4.3.1 Magnetischer Anteil der spezifischen Wärme

Es gilt nun ein besseres Verständnis über die treibenden Kräfte zu erlangen, die das System von einem Kondo-Gitter welches, sich nicht durch die Fermi-Flüssigkeits-



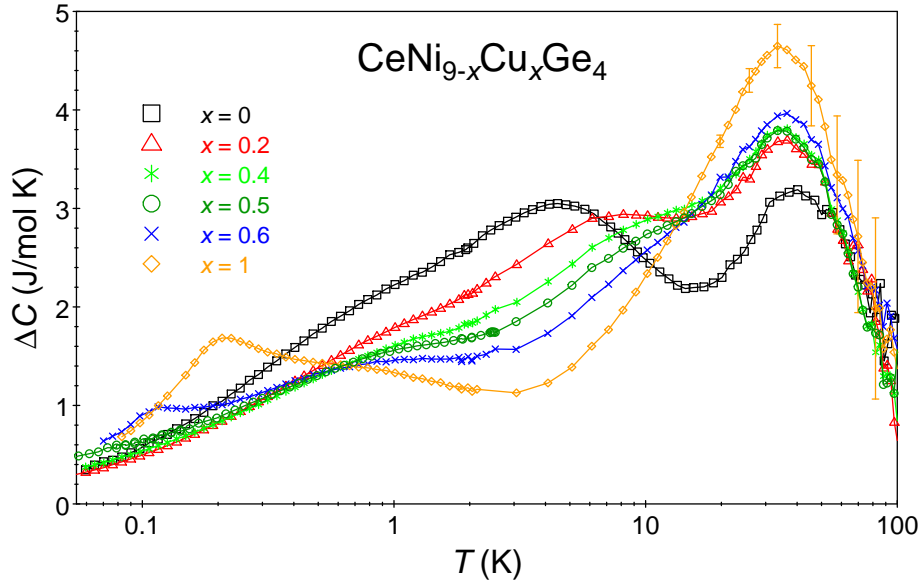


Abb. 4.11: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\Delta C$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  in halblogarithmischer Darstellung. Für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  sind exemplarisch Fehlerbalken eingezeichnet, die mit steigender Temperatur aufgrund der erhöhten Messungenauigkeit größer werden [Peyker09].

Theorie beschreiben lässt, zu einem RKKY-Antiferromagneten überführen. Hierzu wurde zunächst die spezifischen Wärme auf ihren magnetischen Anteil reduziert. Dies geschah durch Abzug des unmagnetischen Gitterbeitrags, der über die spezifischen Wärme des Systems  $\text{LaNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  bestimmt wurde. Zu diesem Zweck wurden die  $4f^0$  Referenzverbindungen  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$  und  $\text{LaNi}_8\text{CuGe}_4$  hergestellt. Der Gitterbeitrag für die jeweils benötigte Kupfer-Konzentration wurde über diese beiden Randverbindungen abgeschätzt. Hierbei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterbeitrag und Kupfer-Konzentration angenommen.

In Abbildung 4.11 ist der hierüber extrahierte magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  dargestellt. Da bei höheren Temperaturen die ermittelten  $\Delta C$  Werte aufgrund des zunehmenden Phononenanteils ungenauer werden, ist

dies exemplarisch durch vertikale Fehlerbalken für  $x = 1$  angedeutet. Der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  weist zwei Maxima bei 5 und 35 K auf. Diese Maxima spiegeln die Kristallfeldaufspaltung der Verbindung wider. Während der vierfach entartete Grundzustand von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  für das erste Maximum verantwortlich ist, kann das zweite Maximum mit dem dritten Kristallfeld-Dublett in Verbindung gebracht werden. Wie bereits gezeigt wurde [Scheidt06, Anders06] setzt sich der vierfach entartete Grundzustand aus den beiden Kristallfeld-Dubletts  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$  zusammen, deren energetische Aufspaltung im Bereich der Kondo-Energie liegt. Aus diesem Grund weist das erste Maximum eher eine Kondo-artige Verteilung auf. Im Gegensatz dazu äußert sich das dritte Kristallfeld-Dublett ( $\Gamma_6$ ) in Form eines Schottky-artige Maximums bei  $T \approx 35$  K. Dieses Maximum tritt auch bei einsetzender Kupfer-Dotierung nahezu bei der gleichen Temperatur auf, gewinnt jedoch mit zunehmender Kupfer-Konzentration an Höhe. Das tiefer liegende Maximum nimmt im Gegensatz dazu durch die Dotierung mit Kupfer ab und verbreitert sich, bis es bei einer Kupfer-Konzentration von  $x = 0.4$  zu einer Aufspaltung dieses Maximums kommt. Die beiden auf diese Weise entstandenen Anomalien verhalten sich unterschiedlich: während die tiefer liegende Anomalie bei annähernd konstanter Temperatur  $T \approx 0.8$  K auftritt, verschiebt die zweite Anomalie mit steigender Kupfer-Konzentration Richtung höheren Temperaturen und verschmilzt bei  $x = 1$  mit der Schottky-Verteilung des dritten Kristallfeld-Dublett ( $\Gamma_6$ ) in einem Temperaturbereich von 35 K. Diese Aufspaltung des Kondo-artigen Maximums mit einsetzender Kupfer-Dotierung ist ein klares Anzeichen dafür, dass der vierfach entartete Grundzustand ( $N = 4$ ) von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  durch die Ni/Cu-Substitution aufgebrochen wird und dadurch auf eine zweifache Entartung ( $N = 2$ ) für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  reduziert wird.

Um diese These weiter zu bestätigen, betrachten wir im Folgenden die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Anteils der Entropie  $\Delta S(T)$ . Diese ist in Abbildung 4.12a dargestellt. Wie gut erkennbar ist verschieben die Temperaturwerte

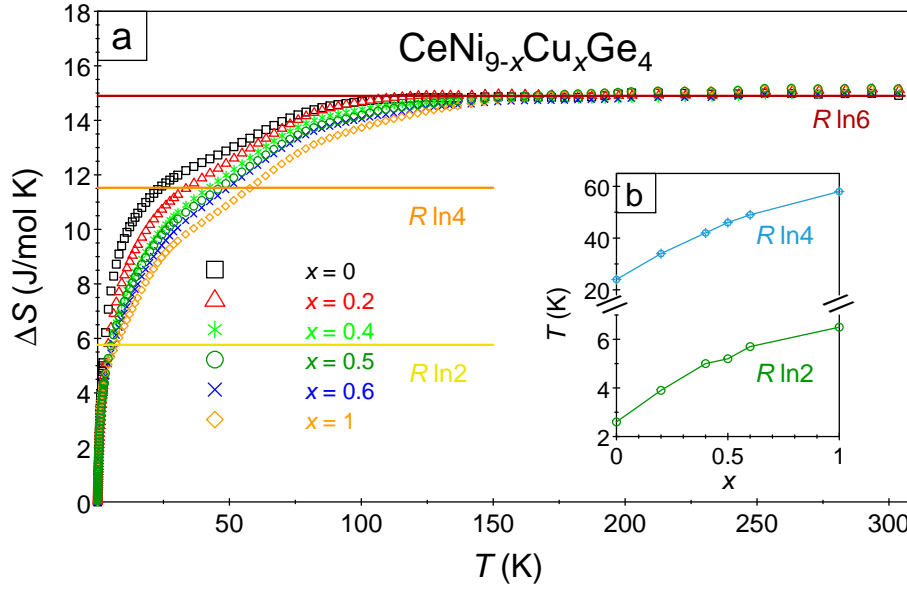


Abb. 4.12: a) Magnetische Entropie  $\Delta S(T)$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . Die Werte bei denen die Entropie  $R \ln 2$ ,  $R \ln 4$  und  $R \ln 6$  erreicht sind durch horizontale Linien gekennzeichnet. b) Die Temperatur bei denen die Entropie einen Wert von  $R \ln 2$  bzw.  $R \ln 4$  erreicht, ist in Abhängigkeit von der Kupfer-Konzentration  $x$  aufgetragen [Peyker07].

bei denen die Entropie  $R \ln 2$  bzw.  $R \ln 4$  erreicht mit zunehmendem Kupfer-Gehalt Richtung höheren Temperaturen. Dies bedeutet ausgehend von der Verbindung  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , bei der die Entropie einen Wert von  $R \ln 2$  bei 3 K und die  $R \ln 4$ -Marke bei ungefähr 20 K erreicht [Killer04], erhöhen sich diese Temperaturen sukzessive und erreichen für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  Werte von  $\sim 7 \text{ K}$  und  $\sim 58 \text{ K}$ . Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.12b illustriert. Hierbei sollte darauf hingewiesen werden, dass mit zunehmender Kupfer-Konzentration der Wert für  $T(R \ln 4)$  überproportional im Vergleich zu  $T(R \ln 2)$  zunimmt. Dies deutet wiederum auf eine Aufspaltung der beiden unteren Doublets  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$  untereinander hin und bekräftigt die These einer reduzierten Entartung des Grundzustandes hin zu einem einfachen Dublett ( $N = 2$ ). Des Weiteren könnte aufgrund der zunehmenden Temperaturwerte  $T(R \ln 2)$  ein An-

stieg der Kondo-Energie vermutet werden. Im Gegensatz dazu würde man jedoch aufgrund der geänderten Elektronenzahl, die zu einer Reduzierung der Zustandsdichte an der Fermi-Kante führt, und des vergrößerten Einheitszellenvolumens eine Verringerung der Kondo-Temperatur  $T_K$  von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  zu  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  erwarten.

Um eine zuverlässige Abschätzung des Verlaufs der Kondo-Energie mit zunehmender Kupfer-Konzentration  $x$  in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  zu erhalten, wurden theoretische Berechnungen der spezifischen Wärme für  $0.5 \leq x \leq 1$  durchgeführt. In diesem Konzentrationsbereich besitzen die Größen  $T(R \ln 2)$  und  $T(R \ln 4)$  in erster Näherung einen vergleichbaren Wert, der fast doppelt so groß ist wie im Fall von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  (Abbildung 4.12b). Diese Modellrechnungen beruhen auf dem "resonant-level" Modell von Schotte & Schotte [Schotte75], das mit einem einfachen Molekularfeldansatz kombiniert wird [Bredl78, Griбанov06]. Hierbei simuliert das "resonant-level" Modell die infolge der Kondo-Wechselwirkung auftretende Abrikosov-Suhl-Resonanz [Abrikosov65, Suhl65] durch eine Lorentz-verteilte Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermi-Kante. Der Molekularfeldansatz berücksichtigt die langreichweitige Ordnung, die durch den antiferromagnetischen Phasenübergang auftritt.

In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse dieser Modellrechnungen dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die experimentellen Daten nicht über den kompletten Temperaturbereich mit diesem Modellansatz beschrieben werden können. Grund dafür ist, dass keinerlei kurzreichweitige magnetische Korrelationen oder Fluktuationen in die Berechnung mit eingehen, sondern nur die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung und die durch den Kondo-Effekt verbreiterte Zustandsdichte an der Fermi-Kante berücksichtigt wird. Dennoch lässt sich mittels dieser Modellbetrachtung eine qualitative Aussage über die Entwicklung der magnetischen Anomalie in der spezifischen Wärme treffen. Zusätzlich können über die Ergebnisse Rückschlüsse über die Entwicklung der Kondo-Energien in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  für  $x \geq 0.5$  gezogen werden. Die aus der Modellberechnung hervorgegangene Austauschwechselwirkung  $J$  und Kondo-Temperatur  $T_K$  sind in Abbildung 4.13b eingetragen. Wie klar

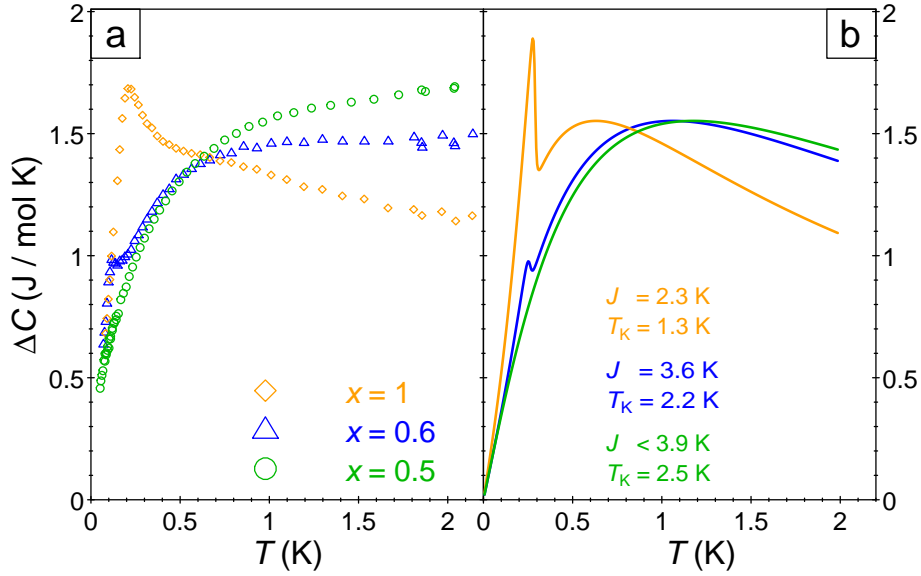


Abb. 4.13: a) Magnetischer Anteil der spezifischen Wärme  $\Delta C$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  unterhalb von  $T = 2 \text{ K}$ . b) Modellrechnungen der spezifischen Wärme nach dem "resonant-level"-Modell in Kombination mit einem einfachen Molekularfeldansatz [Peyker09].

zu erkennen ist nimmt die Kondo-Temperatur mit abnehmendem Kupfer-Gehalt zu. Interpoliert man die hieraus gewonnen Kondo-Temperaturen Richtung niedrigeren Kupfer-Konzentration so erhält man für  $x = 0$  ein  $T_K = 3.5 \text{ K}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem aus quasi-elastischen Neutronenstreuungen ermittelten Wert für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  übereinstimmt [Michor06]. Wie bereits oben erwähnt ist eine derartige Verringerung der Kondo-Temperatur mit zunehmender Kupfer-Konzentration aufgrund der geänderten Elektronenzahl und des vergrößerten Einheitszellenvolumens zu erwarten. Ein analoges Verhalten zeigen auch andere Cer-basierte Schweren-Fermion-Systeme in denen Nickel durch Kupfer ersetzt wird [Nieuwenhuys95]. Unter Berücksichtigung des Doniach Bildes [Doniach77] lässt sich auch die Abnahme des Austauschwechselwirkungsparameters  $J$  erklären, da sich dieser analog zu  $T_K$  vermindert ( $T_K \propto \exp(\frac{-1}{JN(E_F)})$ ). Des Weiteren kann aufgrund dieser Erkenntnisse der

oben beschriebene Anstieg in der magnetischen Entropie von  $x = 0$  zu  $x = 0.5$  nicht durch eine erhöhte Kondo-Energie begründet werden. Vielmehr ist dieser Anstieg durch Kristallfeldeffekte bedingt, die zu einer Aufspaltung der untern Dubletts  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$  führt und damit die effektive Entartung der Cer-Ions von  $N = 4$  im Falle von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  auf  $N = 2$  für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  reduziert.

## 4.4 Seebeck-Koeffizient

Um die bereits durch Messungen der spezifischen Wärme vorhergesagte energetische Aufspaltung des Kristallfeldes weiter zu untermauern wurde der Seebeck-Koeffizient  $S$  an ausgewählten Proben ( $x = 0; 0.4$  und  $1$ ) gemessen. In Abbildung 4.14 ist der Seebeck-Koeffizient  $S$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  für die Kupfer-Konzentrationen  $x = 0; 0.4$  und  $1$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Im Fall von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  ( $x = 0$ ) sind in dieser Auftragung zwei breite Maxima zu erkennen. Das Maximum bei höheren Temperaturen gibt einen Anhaltspunkt über die Gesamtaufspaltung des Kristallfeldes [Zlatić05]. Da dieses Maximum für die beiden mit Kupfer dotierten Verbindungen annähernd an der gleichen Stelle auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass die Gesamtaufspaltung des Kristallfeldes durch die Kupfer-Substitution in erster Näherung unverändert bleibt. Das zweite Maximum bei tieferen Temperaturen liefert eine Information über die Wechselwirkung zwischen Kondo-Effekt und der Kristallfeldaufspaltung zwischen den untern beiden Dubletts  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$ . Da für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  diese Kristallfeldaufspaltung im Bereich der Kondo-Energie liegt, kommt es zu einer starken Wechselwirkung und der Peak ist dementsprechend stark ausgeprägt. Somit kann auch im Seebeck-Koeffizienten die vierfache Entartung ( $N = 4$ ) des Grundzustandes von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  beobachtet werden. Die Dotierung mit Kupfer spaltet nun, wie bereits weiter oben diskutiert, dieses Quasi quartett auf und reduziert die Entartung sukzessive auf  $N = 2$ . Dies erfolgt durch eine Reduktion der Kondo-Temperatur bei gleichzeitiger Erhöhung der energetischen Aufspaltung zwi-

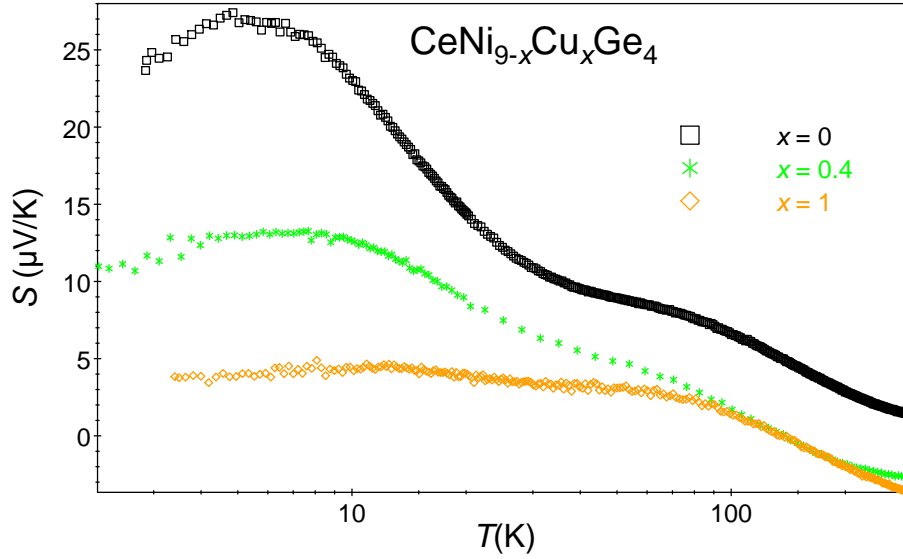


Abb. 4.14: Der temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  für die Kupfer-Konzentrationen  $x = 0$ ; 0.4 und 1 [Peyker11b].

schen den beiden tief liegenden Dubletts, was sich negativ auf die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Größen auswirkt. Dies äußert sich im Seebeck-Koeffizienten durch eine Abnahme und Verbreiterung der tiefliegenden Maximums, wie es auf ähnliche Weise bereits für  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{TiGe}$  gefunden wurde [Oeschler10]. Zusätzlich kommt es zu einer Verlagerung des Maximums Richtung höheren Temperaturen für zunehmende Kupfer-Konzentration  $x$ . Die Tatsache, dass der Seebeck-Koeffizient bei tiefen Temperaturen für  $x = 1$  geringere Werte als für  $x = 0.4$  zeigt, kann durch das Auftreten von antiferromagnetischen Fluktuationen in  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  begründen werden.

## 4.5 Thermische Ausdehnung

Die Abweichungen vom konventionellen Fermi-Flüssigkeit-Verhalten, die in spezifischer Wärme und magnetischer Suszeptibilität beobachtet wurden, lassen ein quan-

tenkritisches Szenario erwarten. Dieses quantenkritische Szenario in der Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  würde nicht nur durch die Änderung der Kondo- und RKKY-Wechselwirkung sondern auch durch die Änderung des Kristallfelds und der damit einhergehenden Reduktion der effektiven Entartung des Grundzustandes eintreten. Zur Prüfung auf quantenkritisches Verhalten hat sich in der Vergangenheit der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  bewährt [Zhu03]. Aus diesem Grund wurde die thermische Ausdehnung an den Proben  $x = 0, 0.4, 0.5$  untersucht. Die Messungen wurden zwischen  $0.08 \text{ K} < T < 4 \text{ K}$  in Magnetfeldern bis zu  $4 \text{ T}$  durchgeführt. Die ausführliche Auswertung der thermischen Ausdehnung, die im Folgenden kurz zusammengefasst wird, kann in Referenz [Donath10] nachgelesen werden.

Für die Auswertung der Messungen wurde isotropes Verhalten der polykristallinen Proben angenommen. Demzufolge gilt für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\beta(T) = 3\alpha(T)$ , wobei  $\alpha$  den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient darstellt. Da bei den Messungen im Magnetfeld die Isotropie verloren geht, wurde hier der lineare Ausdehnungskoeffizient in Magnetfeldrichtung mit  $\alpha_c(T)$  bezeichnet. Diese Vorgehensweise setzt allerdings voraus, dass innerhalb der polykristallinen Proben keinerlei Vorzugsorientierung besteht. Denn eine derartige Orientierung kann in tetragonalen Systemen wie  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  eine größere Rolle spielen und somit das Endresultat beeinflussen.

Um einen Vergleich zur spezifischen Wärme zu haben, die im  $C/T$ -Format ausgewertet wurde, ist in Abbildung 4.15 der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\beta(T)$  geteilt durch die Temperatur  $T$  für die Kupfer-Konzentrationen  $x = 0, 0.4$  und  $0.5$  aufgetragen. Die Daten weisen alle außergewöhnlich hohe Werte in der Größenordnung  $10^{-6} \text{ K}^{-2}$  auf. Dies ist kennzeichnend für Schwere-Fermionen-Verbindungen. Für die Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  nimmt  $\beta(T)/T$  unterhalb von  $T = 1 \text{ K}$  konstante Werte an. Ein ähnliches Verhalten wird für die magnetische Suszeptibilität beobachtet, was auf Fermi-Flüssigkeit-Verhalten hinweist. Die beiden Kupfer-haltigen Verbindungen zeigen in  $\beta(T)/T$  hingegen einen divergierenden Anstieg in Richtung tiefen



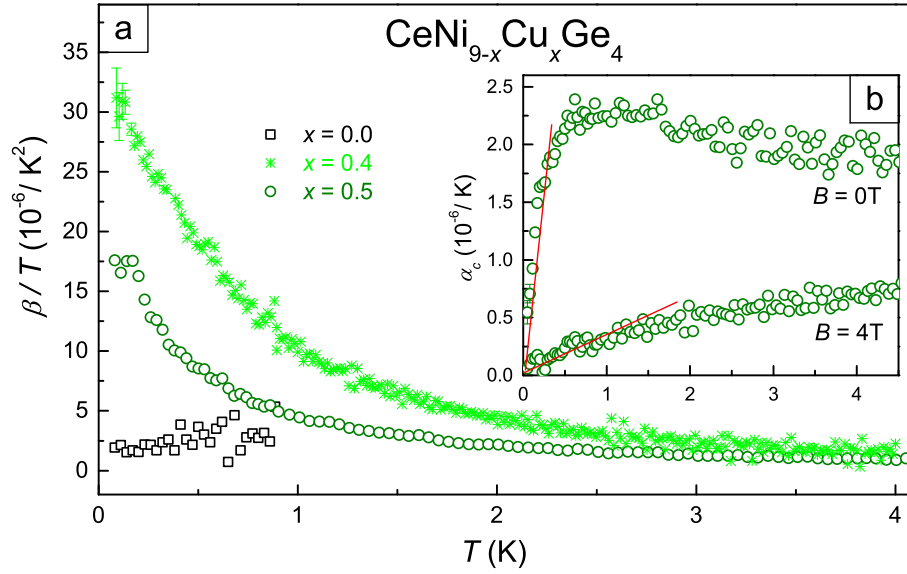


Abb. 4.15: a) Der thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\beta(T)/T$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  für  $x = 0, 0.4, 0.5$ . Die vertikalen Balken für  $x = 0.4$  geben den statistischen Fehler der Messung wieder. b) Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_c(T)$  von  $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_4$  ohne Feld und in einem Magnetfeld von  $B = 4\text{ T}$ , das parallel zu  $\alpha_c(T)$  ausgerichtet ist. Die Linien repräsentieren Anpassungen nach  $\alpha_c(T) = a_1 T$  mit  $a_1(B = 0) = (9 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$  und  $a_1(B = 4\text{ T}) = (4 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$  [Peyker09].

Temperaturen. Während dieser für  $x = 0.4$  stark ausgeprägt ist, sättigt  $\beta(T)/T$  bei tiefen Temperaturen ( $T < 0.2\text{ K}$ ) für die Verbindung mit der höheren Kupferkonzentration ( $x = 0.5$ ). Diese Sättigung könnte bereits auf erste antiferromagnetische Fluktuationen oberhalb der Néel-Temperatur hinweisen, da diese Verbindung bei noch tieferen Temperaturen ( $T = 55\text{ mK}$ ) bereits erste Anzeichen auf einen antiferromagnetischen Phasenübergang aufweist (vgl. Kapitel 4.2).

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes können diese kurzreichweitigen, antiferromagnetischen Fluktuationen unterdrückt werden. Dies ist in Abbildung 4.15b am Beispiel von  $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_4$  dargestellt. Hier ist im Vergleich der lineare ther-

mische Ausdehnungskoeffizient ohne Magnetfeld und in einem äußeren Feld von  $B = 4 \text{ T}$  aufgetragen. Im Nullfeld erstreckt sich der Fermi-Flüssigkeits-Bereich, der sich durch ein konstantes  $\alpha_c(T)/T$ -Verhältnis auszeichnet, bis zu einer Temperatur von  $T \approx 0.2 \text{ K}$ . Durch Anlegen des Magnetfeldes erweitert sich dieser Bereich und ein konstantes  $\alpha_c(T)/T$ -Verhältnis wird bis  $T \approx 0.8 \text{ K}$  beobachtet. Gleichzeitig verringert sich der Koeffizient  $a_1$  des linearen Fermi-Flüssigkeits-Beitrages zum uniaxialen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{c,\text{FF}}(T) = a_1 T$  um mehr als eine Größenordnung von  $a_1(B = 0) = (9 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$  zu  $a_1(B = 4 \text{ T}) = (4 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ . Diese Reduzierung von  $a_1$  auf weniger als ein  $\frac{1}{20}$  weist darauf hin, dass  $\alpha_{c,\text{FF}}(T)$  in einem Magnetfeld stark unterdrückt wird. Ein derartiges Verhalten wird in zahlreichen quantenkritischen Materialien beobachtet (z.B.  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  [Küchler03] oder  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Ag}_x$  [Küchler04]). Damit kann davon ausgegangen werden, dass auch in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  ein quantenkritisches Verhalten vorliegt.

#### 4.5.1 Thermische Ausdehnung und Grüneisenparameter

Im Folgenden soll der dimensionslose Grüneisenparameter betrachtet werden, der über  $\Gamma(T) = (V_m/\kappa_T) \cdot \alpha(T)/C(T)$  berechnet wurde (vgl. [Donath10]). Diese Untersuchung soll den quantenkritischen Punkt, der in spezifischer Wärme und magnetischer Suszeptibilität der Verbindung  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  beobachtet wurde, näher beleuchten. In Abbildung 4.16 ist der Grüneisenparameter für die Kupfer-Konzentrationen  $x = 0, 0.4$  und  $0.5$  über der Temperatur aufgetragen. Zur Bestimmung von  $\Gamma(T)$  wurde das molare Volumen  $V_m = 7.485 \times 10^{-28} \text{ m}^3$  herangezogen. Für die isotherme Kompressibilität wurde ein für Schwere-Fermionen Systeme typischer Wert  $\kappa_T = 1 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  angenommen. Analog zu den bereits vorgestellten Ergebnissen lässt sich auch für den Grüneisenparameter der Verbindung  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  ein Fermi-Flüssigkeit-artiges Verhalten unterhalb von  $200 \text{ mK}$  erkennen, da  $\Gamma(T)$  hier konstant ist. Die zugehörige Größe von  $\Gamma(T = 1 \text{ K}) \approx 50$  ist verglichen mit Werten normaler Metalle signifikant erhöht. Ein solches Verhalten lässt auf Kondo-Wechselwirkungen

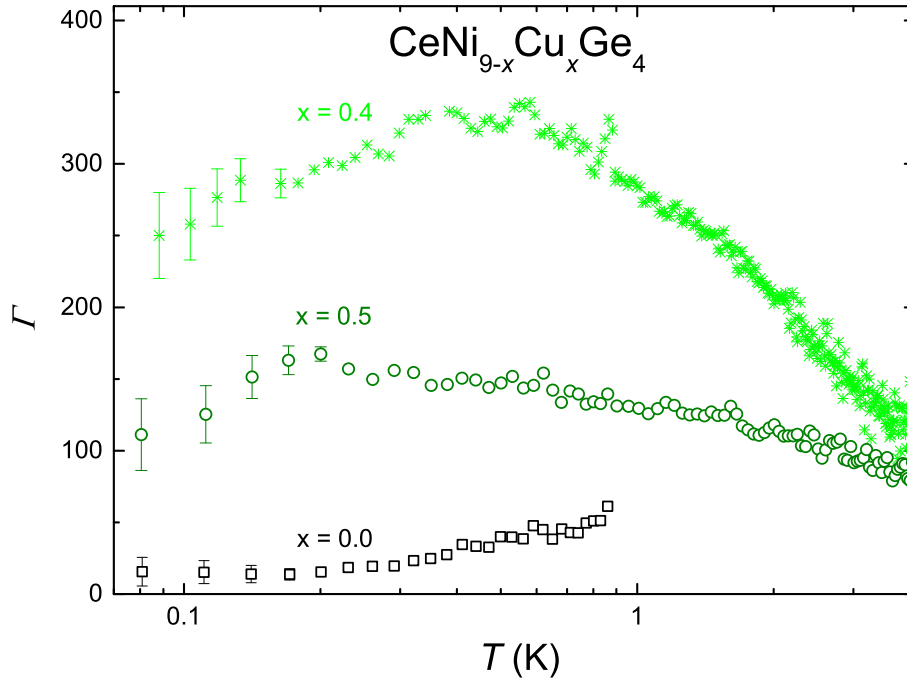


Abb. 4.16: Temperaturabhängigkeit des dimensionslosen Grüneisenparameters  $\Gamma(T) = (V_m/\kappa_T) \cdot \alpha(T)/C(T)$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  in halblogarithmischer Darstellung ( $V_m = 7.485 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$ ,  $\kappa_T = 1 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ) [Peyker09].

innerhalb des Materials bei tiefen Temperaturen schließen. Somit kann  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  als Kondo-Gitter-System charakterisiert werden [Takke81]. Wie in Abbildung 4.16 gut zu erkennen ist, führt die Substitution von Nickel durch Kupfer zu einer Erhöhung der Absolutwerte von  $\Gamma(T)$ . So wird für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  ein maximaler Wert von  $\Gamma(T = 0.35\text{K}) \approx 340$  beobachtet. Dieser ist fast eine Größenordnung größer als der für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  beobachtete Wert. Durch weitere Erhöhung der Kupfer-Konzentration ( $x = 0.5$ ) verringert sich der Grüneisenparameters wieder auf  $\Gamma(T = 0.35\text{K}) \approx 150$ . Dies ist auch zu erwarten, da für diese Verbindung in der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität bereits erste Anzeichen für einen antiferromagnetischen Phasenübergang bei  $T_N = 55 \text{ mK}$  zu sehen sind. Aufgrund der Tatsache, dass

man antiferromagnetisch ordnende Materialien einen negativen Grüneisenparameter unterhalb von  $T_N$  erwarten würde, kann davon ausgegangen werden, dass der Abfall von  $\Gamma(T, x = 0.5)$  unterhalb von  $T = 0.2$  K auf kurzreichweitige Ordnung hindeutet, welche schon oberhalb der Übergangstemperatur  $T_N$  auftritt. Im Bereich  $T > 0.2$  K zeigt  $\Gamma(T)$  von  $\text{CeNi}_{8.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_4$  nur eine geringe Temperaturabhängigkeit.

Bei der Kupfer-Konzentration  $x = 0.4$ , für die der quantenkritische Punkt erwartet wird, zeigt der Grüneisenparameter  $\Gamma(T)$  eine logarithmische Temperaturabhängigkeit oberhalb von  $T \approx 0.35$  K. Dieses divergente Verhalten sowie die bereits erwähnten, stark erhöhten Werten von  $\Gamma(T)$  weisen deutlich auf das Auftreten eines quantenkritischen Punktes in der Umgebung von  $x = 0.4$  hin [Zhu03]. Die Ausbildung eines breiten Maximums in  $\Gamma(T)$  für  $x = 0.4$  bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 0.35$  K) zeigt jedoch an, dass die quantenkritischen Fluktuationen bei tiefen Temperaturen verschwinden. Dies könnte zum einen durch Unordnung aufgrund der Ni/Cu-Substitution bedingt sein, zum anderen könnte der quantenkritische Punkt bei einer geringfügig anderen Kupfer-Konzentration liegen, sodass hier erste Anzeichen antiferromagnetischer Fluktuationen beobachtet werden.

## 4.6 Elektrischer Widerstand

Die bereits in den vorhergehenden Abschnitten beobachtete Ausprägung der antiferromagnetischen Ordnung mit zunehmender Kupfer-Konzentration wird auch im elektrischen Widerstand  $\rho$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  beobachtet. Das System zeigt einen klaren Übergang von Kondo-Gitter-Verhalten mit unkonventionellem Einzelionen-Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Eigenschaften für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  zu langreichweitiger magnetischer Ordnung in  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ . Neben der Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  ist in Abb.4.17 auch die unmagnetische Referenzverbindung  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$  dargestellt, die gewöhnliches, metallisches Bloch-Grüneisen-Verhalten mit einem sehr geringen Restwiderstand von  $5 \mu\Omega \text{ cm}$  aufweist. Auch die Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  zeigt neben

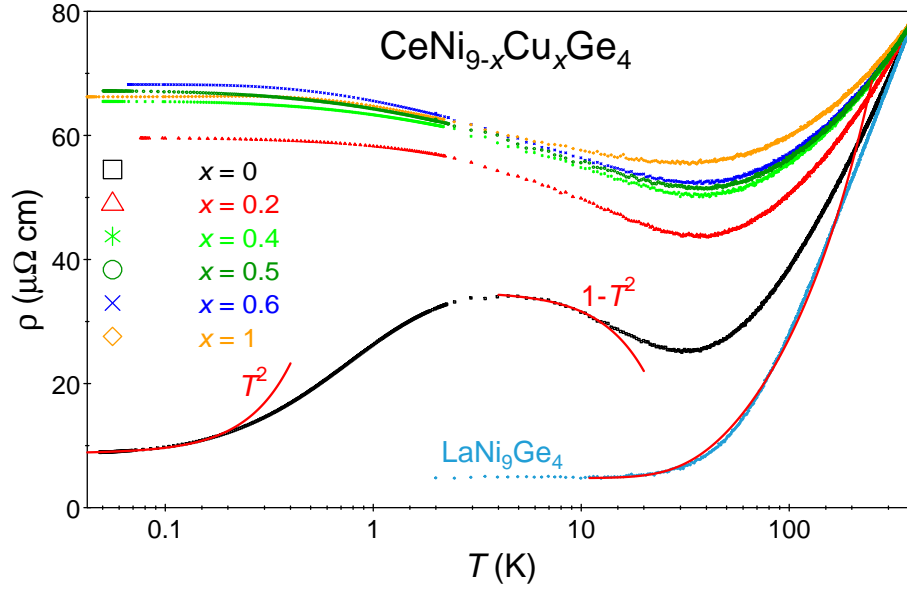


Abb. 4.17: (a) Semilogarithmische Darstellung des elektrischen Widerstands  $\rho(T)$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  normiert auf den Wert von  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$  bei 400 K [Peyker09].

dem klassischen Kondo-Gitter-Verhalten einen sehr niedrigen Restwiderstandswert von  $\rho_0 \simeq 9 \mu\Omega\text{cm}$ . Dies lässt auf sehr geringe Störstellenstreuung schließen und ist somit ein Indiz für hohe Reinheit und Qualität der verwendeten Proben.

Im Detail wird für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  in Richtung tieferer Temperaturen zuerst ein Minimum im Bereich von 30 K gefolgt von einem logarithmischen Anstieg beobachtet. Im Anschluss folgt der Widerstand einem  $1-T^2$ -Verhalten, was typisch für Kondo-Systeme ist. Bei tieferen Temperaturen prägt sich ein Maximum bei  $T^* \simeq 3\text{ K}$  aus, das im weiteren Verlauf in ein  $T^2$ -Verhalten unterhalb der Fermi-Flüssigkeits-Temperatur  $T_{\text{FF}} = 160 \pm 20\text{ mK}$  übergeht. Diese signifikanten Temperaturen stellen auch in der magnetischen Suszeptibilität und in der spezifischen Wärme charakteristische Positionen im Temperaturverlauf dar: im Bereich von  $T_{\text{FF}}$  weicht  $C/T$  vom Verlauf  $C/T \propto -\ln T$  ab und  $T^*$  entspricht ungefähr der Temperatur, unterhalb derer die Suszeptibilität von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  von der Proportionalität  $\chi \propto -\ln T$ , die bei

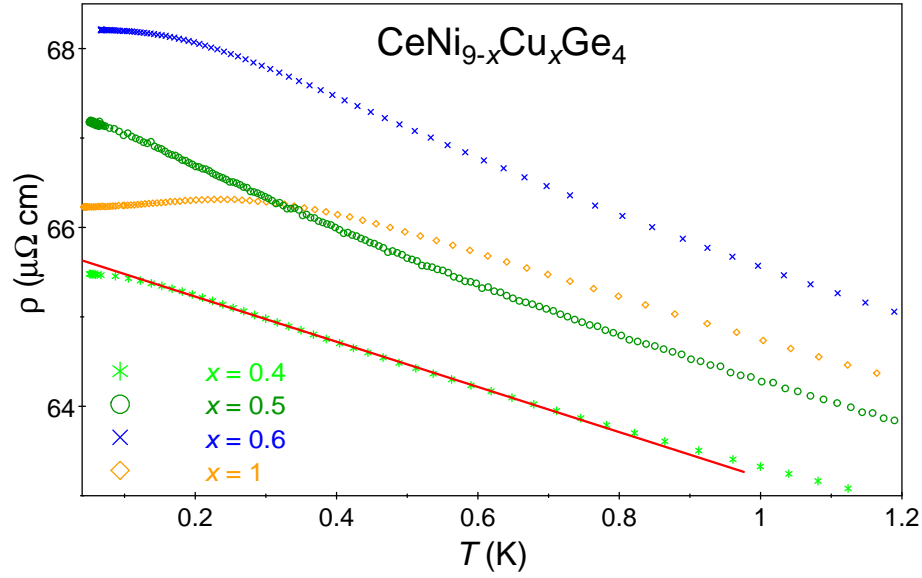


Abb. 4.18: Tieftemperaturbereich des elektrischen Widerstands von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ . In der linearen Auftragung von  $\rho(T)$  über  $T$  lässt sich das Ausprägen des antiferromagnetischen Phasenübergangs für  $x \geq 0.5$  beobachten, während der Widerstand von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  bis hinunter zu 80 mK linear verläuft (durchgezogene Linie) [Peyker09].

$\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  auftritt, abweicht.

Mit einsetzender Kupfer-Substitution ( $x \geq 0.2$ ) wird ein drastischer Anstieg des Restwiderstands beobachtet. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für die Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$  nachgewiesen werden [Gold12]. Während die entsprechende  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ -Reihe im selben Konzentrationsbereich dem herkömmlichen Nordheim-Gesetz [Cox88] folgt, kann der Anstieg des Restwiderstands der magnetischen Cer-Verbindungen nicht alleine mit substitutionsbedingter Unordnung beschrieben werden. Hier scheint zusätzlich die infolge der Substitution verringerte lokale Symmetrie am Cer-Ion, welche Einfluss auf Kristallfeldeffekte und Kondo-Kohärenz hat, den Restwiderstand zu beeinflussen.

Analog zu  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  bildet sich für die Kupfer-substituierten Verbindungen im Wi-

derstandsverlauf ein Minimum im Bereich von 30 K aus, welches in Richtung tieferen Temperaturen in einen logarithmischen Anstieg übergeht. Der Tieftemperaturbereich von  $\rho$  ist in Abbildung 4.18 linear über der Temperatur aufgetragen. Wie gut zu erkennen ist tritt hier ein Wechsel zu linearem Verhalten auf, was ein Indiz für Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten ist. Für  $x = 0.4$  ist dieser lineare Anstieg am weitesten ausgeprägt und sättigt erst kurz vor der tiefsten gemessenen Temperatur bei  $T \approx 0.1$  K. Dieses spezielle Verhalten wurde bereits in sogenannten ungeordneten Kondo-Systemen gefunden [Bernal95, Miranda97]. Für  $x \geq 0.5$  knickt der elektrische Widerstand bereits bei höheren Temperaturen ab. Zusätzlich weist  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  im Bereich von  $T = 0.25$  K ein Maximum auf, das auf langreichweitige magnetische Ordnung hinweist. Nach den Ergebnissen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität, lässt sich diese magnetische Ordnung mit dem bereits beobachteten antiferromagnetischen Phasenübergang in Verbindung bringen.

## 4.7 Inelastische Neutronenstreuung

Der Mechanismus, der die antiferromagnetische Ordnung in diesem System vorantreibt, soll im Folgenden näher beleuchtet werden. Kernpunkt hierfür ist das Verständnis über die Entwicklung der Grundzustandsentartung in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  mit zunehmender Kupfer-Konzentration. Um hier tiefere Einblicke zu gewinnen, wurden exemplarisch an  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  und  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  inelastische Neutronenstreu Experimente (INS) durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war es den Einfluss der Ni/Cu-Substitution auf das Kristallfeld sowie den Kondo-Effekt zu analysieren. Die Messungen dieser Analyse wurden am Flugzeitspektrometer TOFTOF am FRMII in Garching durchgeführt. Nach Preparation einer ausreichend großen Pulvermenge des Probenmaterials (jeweils ca. 35 g; vgl. Kap. 3.1), wurde es in die äußere Wand eines doppelwandigen Aluminiumbehälters gefüllt. Diese Geometrie wurde gewählt, da hierdurch gewährleistet werden konnte, dass die Weglänge der Neutronen für

den kompletten Strahl annähernd identisch ist. Zusätzlich zu den zu untersuchenden Proben wurde jeweils eine zugehörige Lanthan-Verbindung sowie ein Vanadium-Standard gemessen. Mittels der Vanadium-Daten konnte bei der Auswertung die Detektoreffizienz bestimmt werden. Die Daten der Lanthan-Proben dienten hingegen zu Bestimmung und Subtraktion der Gitterschwingungen. Um die Phononanregungen jedoch so gering wie möglich zu halten, wurde eine Versuchstemperatur von  $T = 4\text{ K}$  gewählt. Darüber hinaus konnte hierdurch die Wahrscheinlichkeit einer thermischen Anregung tief-liegender Kristallfeldniveaus minimiert werden. Die an die Messungen anschließende Analyse der Daten erfolgte über eine modifizierte Version des Programms IDA [IDA].

#### 4.7.1 Bestimmung der Kristallfeldparameter

Nach den Ergebnissen der Spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität und des Seebeck-Koeffizientens, war davon auszugehen, dass die Gesamtaufspaltung des Kristallfeldes weniger als  $200\text{ K}$  ( $\approx 17\text{ K}$ ) betrug. Aus diesem Grund wurden einfallende Neutronenenergie von  $E_i = 20.5\text{ meV}$  bzw.  $16.9\text{ meV}$  gewählt, um neben der benötigten Auslösung auch den gesamten energetischen Bereich der Kristallfeldaufspaltung abzudecken. Da in der anschließenden Auswertung der gemessenen INS-Spektren die größte Herausforderung darin bestand die Phononenbeiträge korrekt zu bestimmen, soll zunächst auf deren Ermittlung eingegangen werden. Aufgrund der gegensätzlichen Winkelabhängigkeit der magnetischen und der phononischen Streuung, wurden hierfür die Spektren für kleine ( $\langle\Theta_{\text{low}}\rangle = 20^\circ$ ) und große ( $\langle\Theta_{\text{high}}\rangle = 125^\circ$ ) Streuwinkel getrennt betrachtet. Die entsprechenden  $Q$ -Bereiche sind  $Q_{\text{low}} = 0.4 - 1.6\text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_{\text{high}} = 4.8 - 5.4\text{ \AA}^{-1}$  ( $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$ ). Abbildung 4.19 a zeigt die Spektren der inelastischen Streuung von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  und  $\text{LaNi}_8\text{CuGe}_4$  bei  $4\text{ K}$  für kleine Streuwinkel. In diesem Bereich unterscheidet sich das Verhalten der Cer-Verbindung klar von dem der Lanthan-Verbindung. Im Gegensatz dazu weisen die beiden Verbindungen bei großen  $Q$ -Werten ein annähernd gleiches Streuverhalten



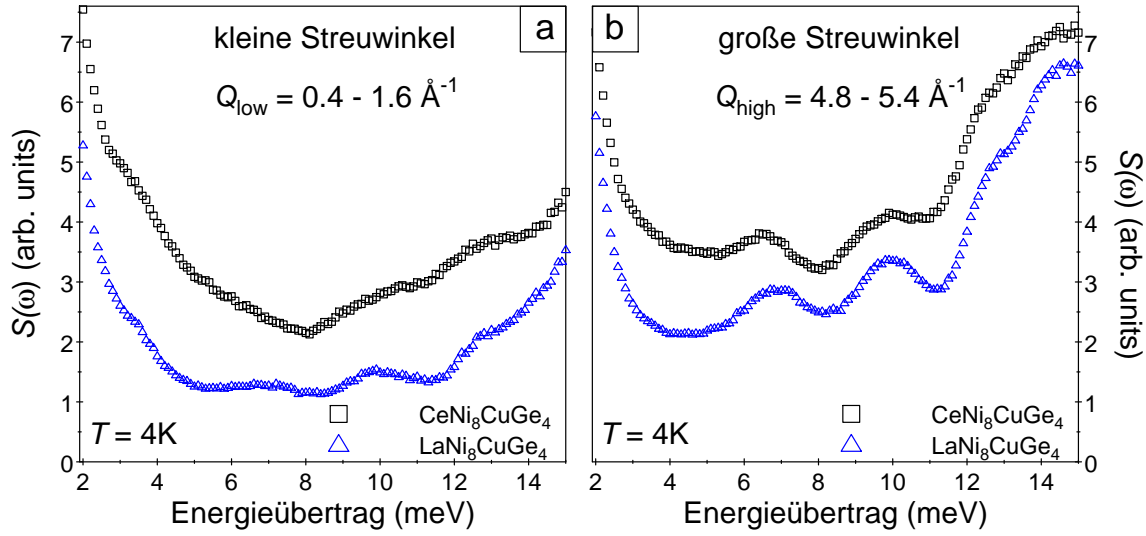


Abb. 4.19: INS Spektren von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  und  $\text{LaNi}_8\text{CuGe}_4$  bei 4 K, die zur Phononkorrektur verwendet wurden [Peyker10b]. Während a) die Streuung niedriger  $Q$ -Werte zeigt, ist in b) das Streuverhalten bei hohen  $Q$ -Werten dargestellt.

auf (vgl. Abb. 4.19 b). Diese Winkelabhängigkeit weist klar auf einen magnetischen Anteil der Streuung für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  hin. Während diese magnetische Streuung bei kleinen  $Q$ -Werten zur Abweichung vom Verhalten der Lanthan-Verbindung führt, nimmt sie aufgrund des quadratischen magnetischen Formfaktors,  $F^2(Q)$ , mit zunehmenden  $Q$ -Werten ab. Gleichzeitig steigt die Intensität der phononischen Streuung proportional zu  $Q^2$  an. Damit kann in Summe angenommen werden, dass beide Verbindungen bei hohen  $Q$ -Werten eine vergleichbare Phononenstreuung aufweisen, was sich durch das beobachtete, ähnlichen Streuverhalten bestätigt. Um nun das magnetische Signal vom starken phononischen Hintergrund zu trennen, wurden die von Murani beschriebene Methode [Murani94] verwendet, die die unterschiedlichen  $Q$ -Abhängigkeiten ausnützt. Die Methode basiert auf der Proportionalität der phononischen Streuung zwischen kleinen und großen  $Q$ -Werten. Zuerst wird anhand der Daten der unmagnetischen Lanthan-Verbindung der phononische Proportionalitäts-

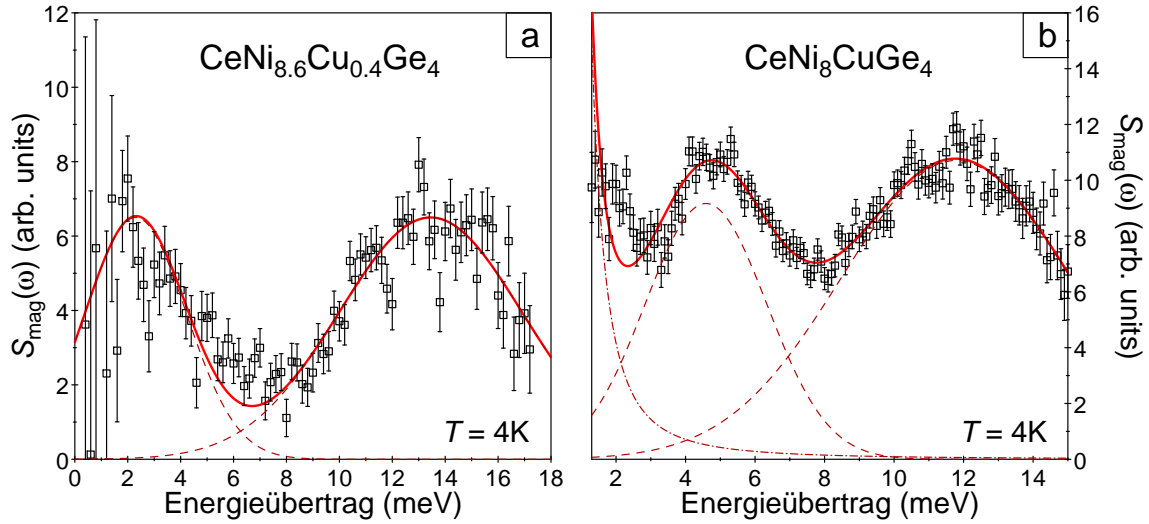


Abb. 4.20: Magnetische Streufunktion von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  [Peyker11b] und  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  [Peyker10b] bei 4 K. Die Daten von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  sind bereits um die quasi-elastische Streuung bereinigt, welche im Fall von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  noch zu sehen ist (Strich-Punkt-Linie). Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung basierend auf zwei Gauß-Verteilungen (gestrichelte Linien) dar.

faktor zwischen den beiden  $Q$ -Bereichen bestimmt. Dieser wird anschließend auf die Daten der magnetischen Cer-Verbindung bei großen  $Q$ -Werten angewendet. Hierbei wird angenommen, dass die Streuung der magnetischen Cer-Verbindung bei hohen  $Q$ -Werten rein phononischer Natur ist. Somit kann auf diese Weise der phononischen Beitrag der Cer-Verbindung bei kleinen  $Q$ -Werten ermittelt werden. Die auf diese Weise bestimmte Phononenverteilung bei kleinen  $Q$ -Werten kann nun von der Streufunktion der magnetischen Probe abgezogen werden, um den rein magnetischen Anteil der Streuung zu erhalten. Für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  musste darüber hinaus die quasi-elastische Streuung um den Ursprung, die aufgrund des zusätzlichen Kondo-Effekts auftritt, abgezogen werden, um die in diesem System tiefer liegenden magnetischen Kristallfeldanregungen sichtbar zu machen. Die resultierenden ma-

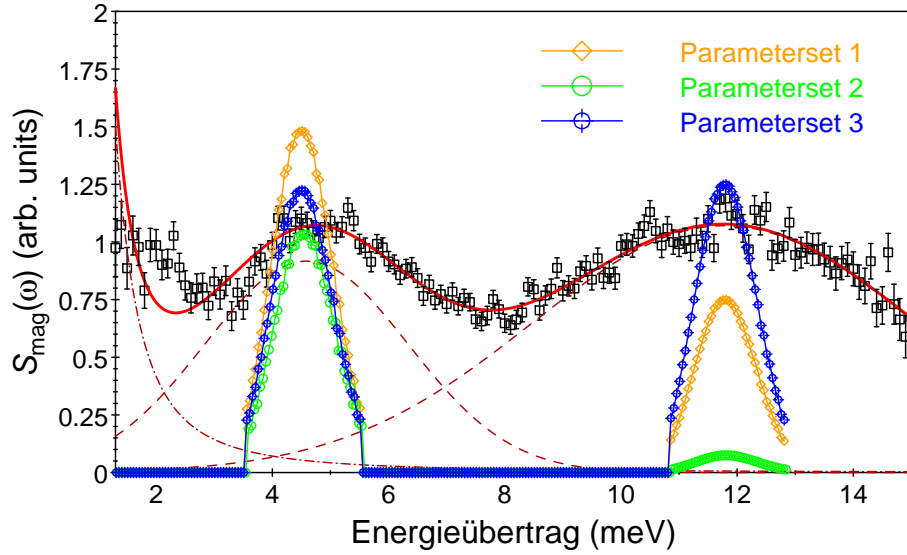


Abb. 4.21: Vergleich dreier Kristallfeldparametersätze, die die energetische Kristallfeldaufspaltung von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  beschreiben.

netischen Streufunktionen von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  und  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  sind in den Abbildungen 4.20 a und b dargestellt. Das Spektrum von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  weist bei 2.0 und 13.5 meV zwei breite Anregungen auf, die mit magnetischen Übergängen in Verbindung gebracht werden können. Zur Bestimmung der genauen Lage dieser Anregungen, wurden sie jeweils mit einer Gauß-Verteilung beschrieben (gestrichelte Linie). Über die Kombination der beiden Verteilungen wurde dann die Streufunktion (durchgezogene Linie) ermittelt. Diese lieferte folgende Energien der Kristallfeldaufspaltung:  $\Delta_1 \approx 2.3 \pm 0.2 \text{ meV}$  ( $\approx 27 \text{ K}$ ) und  $\Delta_2 \approx 13.5 \pm 0.2 \text{ meV}$  ( $\approx 157 \text{ K}$ ).

Im Falle von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  (Abb. 4.20 b)) findet man die beiden Anregungen im Bereich von 4.5 und 12.0 meV. Um eine gute Anpassung zu erzielen zu können, wurde in diesem Fall zusätzlich die quasi-elastische Streuung um den Ursprung berücksichtigt (Strich-Punkt-Linie). Aus der Anpassung ergeben sich die Aufspaltungsenergien damit zu  $\Delta_1 \approx 4.6 \pm 0.2 \text{ meV}$  ( $\approx 53 \text{ K}$ ) und  $\Delta_2 \approx 11.8 \pm 0.2 \text{ meV}$  ( $\approx 137 \text{ K}$ ). Die Abweichung von der theoretischen Kurve, die bei 2 meV auftritt, könnte auf eine

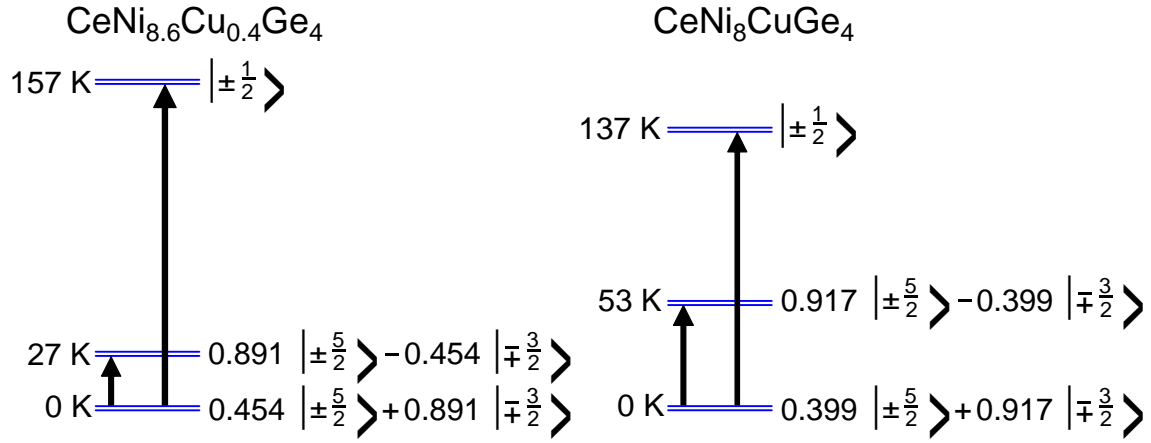


Abb. 4.22: Kristallfeldschema und  $f$ -Elektron Wellenfunktion von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  und  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  [Peyker11b].

gewisse Unordnung in der Probe zurückzuführen sein.

Mit Hilfe der vorliegenden Daten können nun auf Basis eines einfachen Kristallfeldansatz die Kristallfeldparameter bestimmt werden. Da  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mcm$  kristallisiert (vgl. Kapitel 4.1) spaltet der sechsfach entartete Grundzustand ( $J = \frac{5}{2}$ ) des  $\text{Ce}^{3+}$ -Ions unter dem Einfluss des Kristallfeldes in drei Dubletts auf. Dabei besteht zwischen Grundzustand und ersten bzw. zweiten angeregten Zustand die Energiedifferenz  $\Delta_1$  bzw.  $\Delta_2$ . Der Kristallfeld-Hamilton-Operator kann in diesem Fall als

$$H_{\text{KF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (4.1)$$

geschrieben werden.  $B_l^m$  und  $O_l^m$  stellen dabei die phänomenologischen Kristallfeldparameter beziehungsweise die Stevens-Operatoren dar. Die genaue Analyse der Kristallfelddaten führt zu mehreren Kristallfeldparametersätzen, die die zuvor bestimmten Energieniveaus beschreiben. Dies ist in Abbildung 4.21 für das Spektrum von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  verdeutlicht. Dort sind die theoretischen Spektren dreier Kristallfeldparametersätze im Vergleich zur Messkurve des Neutronenexperiments aufgetragen. Die theoretischen Spektren wurden mit Hilfe der Auflösungsfunktion

des Geräts TOFTOF (Lorentz-Fit der elastischen Linie der Lanthan-Probe) und des "Mean-field monte Carlo **PHASE** diagram" Programms "Mc Phase" erstellt [MCP]. Während die energetische Lage für alle Anregungen identisch ist, variieren ihre Intensitäten erheblich. Damit ist ein Entscheidungskriterium gegeben. Der Kristallfeldparametersatz, der die experimentellen Daten am besten beschreibt (siehe Abb. 4.21), ist Parametersatz 3:  $B_2^0 = -4.00$  K,  $B_4^0 = 0.35$  K und  $B_4^4 = -0.72$  K. Dieselbe Vorgehensweise führt für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  zu folgenden Kristallfeldparametern:  $B_2^0 = -6.30$  K,  $B_4^0 = 0.38$  K und  $B_4^4 = -0.40$  K. Damit ist offensichtlich, dass die Ni/Cu-Substitution die größte Auswirkung auf den Kristallfeldparameter  $B_2^0$  hat, dessen Wert sich im Bereich  $x = 0 - 1$  von -6.3 K auf -4.0 K erhöht. Dieser Parameter bestimmt für gewöhnlich die magnetische Anisotropie des Systems [Goremychkin92]. Dies lässt sich durch die Kupfer-Dotierung erklären, welche die Nickel-Atom auf dem  $16k$ -Platz ersetzt, welcher primär die kristallographische  $c$ -Richtung beeinflusst (vgl. Kapitel 4.1). In Abbildung 4.22 sind die einzelnen Wellenfunktionen, die über die Diagonalisierung des Kristallfeld-Hamilton-Operators gewonnen wurden, sowie die jeweils resultierenden Kristallfeldschema mit den drei Kramer-Dubletts aufgeführt. Gut zu erkennen ist die kontinuierliche Zunahme des Abstands zwischen den unteren beiden Dubletts mit zunehmender Kupfer-Konzentration.

### 4.7.2 Bestimmung der Kondo-Energie

Neben den Kristallfeldeigenschaften spielt auch die Kondo-Kopplung eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Grundzustandes. Sie soll im Folgenden näher untersucht werden, um die Entwicklung der Grundzustandsentartung in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  mit zunehmender Kupfer-Konzentration analysieren zu können. Mit Hilfe der quasi-elastische Neutronenstreuung kann das dynamische Verhalten der stabilen  $4f$ -Momente, die mit den Leitungsbandelektronen wechselwirken, genauer zu untersuchen werden und damit eine Aussage über die Kondo-Eigenschaften des Systems getroffen werden. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um

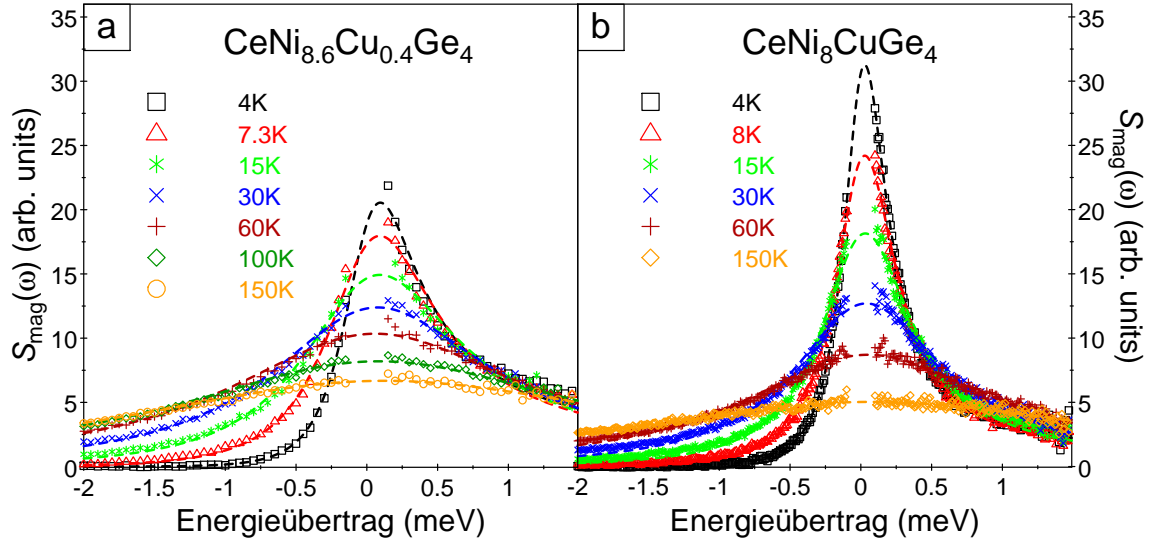


Abb. 4.23: Quasi-elastische Streufunktionen von  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  (a) und  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  (b) für Temperaturen von 4 bis 150 K. Die gestrichelten Linien repräsentieren Fits nach Gl.4.2 [Peyker11b].

über den Temperaturverlauf der quasi-elastische Streuung die Kondo-Temperatur bestimmen zu können. Um ein möglichst großes Auflösungsvermögen im Bereich der elastischen Linie erzielen zu können, wurde für die Neutronen eine Einfallsenenergie von  $E_i = 2.3 \text{ meV}$  gewählt. Die Phononen- und Hintergrundkorrektur wurde in diesem Fall durch direkten Abzug der unmagnetischen Lanthan-Referenzdaten von den Cer-Daten durchgeführt. Auf diese Weise konnte der magnetische Anteil der Streuung des Cer-Ions ermittelt werden. Da die Kondo-Fluktuationen keinerlei  $Q$ -Abhängigkeit aufweisen, konnten die Daten über den gesamten  $Q$ -Bereich integriert werden. Auf diese Weise konnten die magnetischen Korrelationsfunktionen für unterschiedliche Temperaturen, wie sie in Abbildung 4.23 a und b dargestellt sind, über eine sehr guten Streustatistik bestimmt werden. Zur theoretischen Beschreibung der experimentellen Ergebnisse wurde ein Relaxationsansatz herangezogen. Dieser beruht auf der Kombination einer einfachen Lorentz-Funktion und einer

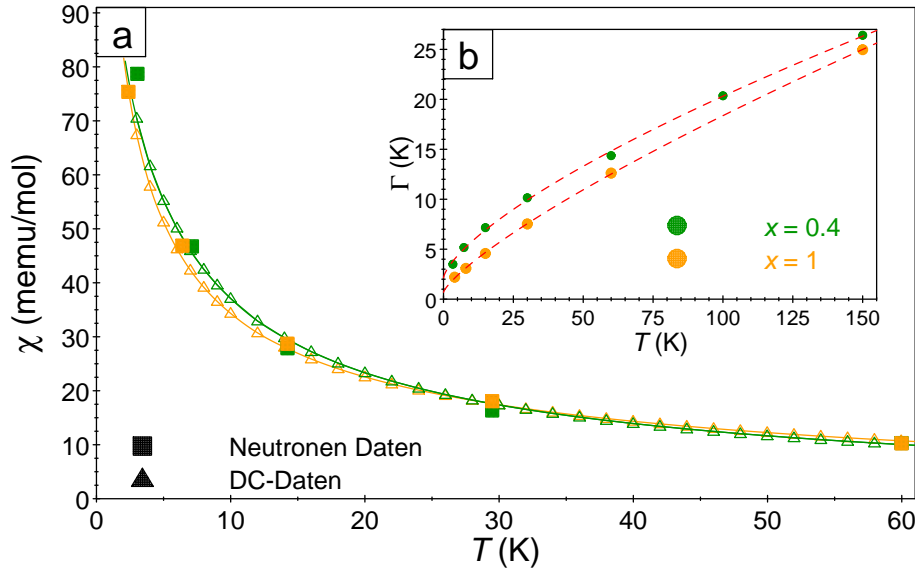


Abb. 4.24: a) Vergleich der Suszeptibilitätsdaten von Neutronen (Quadrate) und DC-Messungen (Dreiecke) für die beiden Kupfer-Konzentrationen  $x = 0.4$  und  $x = 1$ . Die Werte der Neutronenmessungen sind auf die DC-Werte bei 60 K normiert. In b) ist die Temperaturabhängigkeit der quasi-elastischen Halbwertsbreite eingefügt. Die gestrichelte Linie entspricht einem Power Law Fit [Peyker11b].

Bose-Verteilung, wie es in Referenz [Fulde85] vorgeschlagen wird:

$$\begin{aligned}
 S(\omega, T) &= \frac{1}{1 - \exp(-\beta\omega)} \text{Im}\chi(\omega, T) \\
 &= \frac{1}{1 - \exp(-\beta\omega)} \chi_0(T) \omega \frac{\Gamma(T)}{\omega^2 + \Gamma(T)^2}.
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Hierbei stellt  $\Gamma(T)$  die temperaturabhängige Halbwertsbreite der Quasi-Elastik (Relaxationsrate),  $\chi_0(T)$  die statische Suszeptibilität und  $\beta = 1/k_B T$  dar. Mit Hilfe dieses Ansatzes lassen sich die experimentellen Daten der beiden Verbindungen sehr gut beschreiben (vgl. Abb. 4.23 a und b). Da über diese Anpassung auch die statischen Suszeptibilität bestimmt werden kann, bietet dies darüber hinaus die Möglichkeit einen Vergleich zum Verlauf der DC-Suszeptibilitäts-Messungen zu ziehen. Für

eine bessere Vergleichbarkeit wurden die, aus den Neutronenmessungen ermittelten, Werte auf die Werte der DC-Suszeptibilität bei 60 K normiert. In Abbildung 4.24 a ist der Temperaturverlauf der, mit Hilfe der beiden unterschiedlichen Methoden bestimmten, Suszeptibilitäten verglichen. Wie gut zu erkennen ist stimmen die ermittelten Werte der unterschiedlichen Experimente gut überein. Zum Rückschluss auf die Kondo-Temperatur muss der temperaturabhängige Verlauf der Halbwertsbreiten analysiert werden. Dieser ist in Abbildung 4.24 b für beide untersuchte Verbindungen dargestellt. Die jeweiligen Werte der Halbwertsbreiten wurden aus Gl. 4.2 gewonnen. Weder ein Korringa-artiges Verhalten, wie es von der Theorie von Becker, Fulde und Keller (BFK) [Becker77] vorhergesagt wird, noch eine  $\sqrt{T}$ -Abhängigkeit wie sie in Referenz [Horn81] beobachtet wird, kann die Temperaturabhängigkeit der quasi-elastischen Linienbreite  $\Gamma(T)$  beschreiben. Da die BFK Theorie stabile magnetische Momente voraussetzt, kann das abweichende Verhalten durch das Auftreten des Kondo-Effekts in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  erklärt werden, der zu einer starken Abschirmung der magnetischen Momente des  $\text{Ce}^{3+}$ -Ions bei tiefen Temperaturen führt [Peyker09]. Durch diese Abschirmung kommt es zu einer endlichen Breite der quasi-elastischen Linie für  $T \rightarrow 0$ . Eine Extrapolation der Halbwertsbreite  $\Gamma(T)$  Richtung tiefen Temperaturen ( $T \rightarrow 0$ ) führt zu endlichen Werten. Während sich für  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  ein Wert von  $\Gamma(0) \approx 2.7 \text{ K}$  ergibt, reduziert sich dieser Wert auf  $\Gamma(0) \approx 1.3 \text{ K}$  für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ . Die daraus resultierenden Kondo-Temperaturen ergeben sich zu  $T_K \approx 2.7 \text{ K}$  für  $x = 0.4$  und  $T_K \approx 1.3 \text{ K}$  für  $x = 1$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit jenen über das "resonant-level"-Modell bestimmten Werten überein (vgl. Abb. 4.13). Diese sehr geringen Kondo-Energien könnten der Grund für das Abweichen vom  $\sqrt{T}$ -Verhalten sein. In erster Näherung lassen sich die experimentellen Daten mit einem Potenzgesetz  $\Gamma(T) = \Gamma_0 + cT^{0.8}$  sehr gut beschreiben. Dies führt zu ähnlichen Werten der Kondo-Temperatur wie die Extrapolation von  $\Gamma(T)$ .



## 4.8 Diskussion

Auf Grundlage der vorgestellten experimentellen Daten wurde ein Phasendiagramm von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  erstellt, welches in Abbildung 4.25 dargestellt ist. Die Fermi-Flüssigkeits-Temperatur  $T_{\text{FF}}$  von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  wurde über die Abweichung vom  $T^2$ -Verhalten des Widerstandes bei tiefen Temperaturen abgeschätzt (vgl. Abb. 4.17). Für  $x = 0.2$  ist dieser Übergang bereits zu so tiefen Temperaturen verschoben, dass eine Bestimmung von  $T_{\text{FF}}$  mittels der experimentellen Daten nicht möglich war. Die Néel-Temperatur  $T_{\text{N}}$  wurde anhand der ausgeprägten Maxima in der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität ermittelt. Wie gut zu erkennen ist nähert sich  $T_{\text{N}}$  mit abnehmender Kupfer-Konzentration ( $x \rightarrow 0.4$ ) dem absoluten Nullpunkt, welcher für  $x = 0.4$  erreicht wird. Dieses Phasendiagramm verdeutlicht somit nochmals die Existenz eines quantenkritischen Punktes im Bereich von  $x = 0.4$ .

Das Auftreten eines quantenkritischen Punktes wird durch die Ergebnisse aus den bereits behandelten Abschnitten auf recht deutliche Weise bestätigt: in  $C/T$  und  $\chi$  weist die Verbindung  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  eine logarithmische Temperaturabhängigkeit auf, die sich über mehr als eine Dekade bis hinunter zu 60 mK erstreckt. Gleichzeitig kommt es zur Divergenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\beta/T$ . Somit entwickelt sich der Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Zustand in  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  aus einem Übergang von einem Einzelionen-Kondo-Grundzustand ( $x \leq 0.4$ ) zu einem antiferromagnetisch-geordneten Grundzustand ( $x \geq 0.4$ ), der bei der kritischen Konzentration  $x \simeq 0.4$  bei  $T_{\text{N}} = 0$  K seinen Ursprung hat. Die Frage ist nun, welcher Mechanismus für die Ausprägung dieses Übergangs verantwortlich ist. Erste Hinweise in dieser Fragestellung geben die Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung, die die Bestimmung der Kondo-Temperatur und der energetischen Kristallfeldaufspaltung möglich machen. Abbildung 4.26 zeigt die von der Kupfer-Konzentration abhängige Entwicklung der Kondo-Energie und der Kristallfeldaufspaltung zwischen

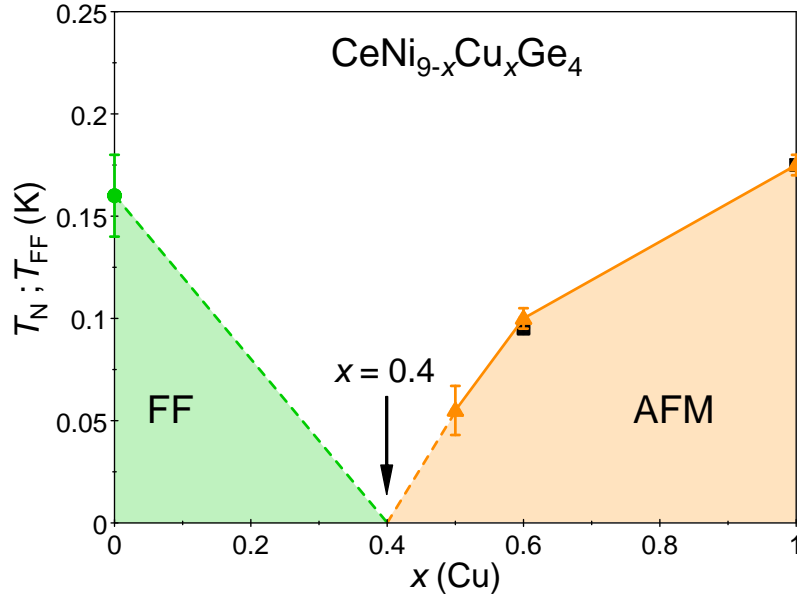


Abb. 4.25: Phasendiagramm von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  [Peyker09]. Die Werte von  $T_N$  wurden aus den Daten  $C/T$  (Quadrate) bzw.  $\chi$  (Dreiecke) ermittelt. Für die quantenkritische Verbindung  $\text{CeNi}_{8,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Ge}_4$  geht  $T_N \rightarrow 0$ .  $T_{FF}$  von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  (Kreis) wurde über die Abweichung vom  $T^2$ -Verhalten im elektrischen Widerstand bestimmt.

Grundzustand und erstem angeregtem Kramer Dublett. Während die Werte der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_1$  rein aus den Resultaten der inelastischen Neutronenstreuung entstammen, wurden für die Kondo-Temperatur neben den Ergebnissen der inelastischen Neutronenstreuung auch die berechneten Werte aus dem resonant-level-Modellrechnungen verwendet (vgl. Abb.4.13b). Die Werte der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_1$  sind durch den Faktor 10 dividiert, um eine ähnlich Energieskala wie  $T_K$  zu ermöglichen. In der Abbildung ist das gegenläufige Verhalten von  $\Delta_1$  und  $T_K$  mit zunehmender Kupfer-Konzentration gut erkennbar. Während sich die Kondo-Temperatur von  $T_K \approx 3,5$  K für  $x = 0$  auf  $T_K \approx 1,3$  K für  $x = 1$  verringert, steigt  $\Delta_1$  von 5 K für  $x = 0$  auf 53 K für  $x = 1$ . Dies bedeutet im Bereich kleiner Kupfer-Dotierungen ( $x < 0,4$ ) dominiert der Kondo-Effekt über der Kristallfeldaufspaltung,

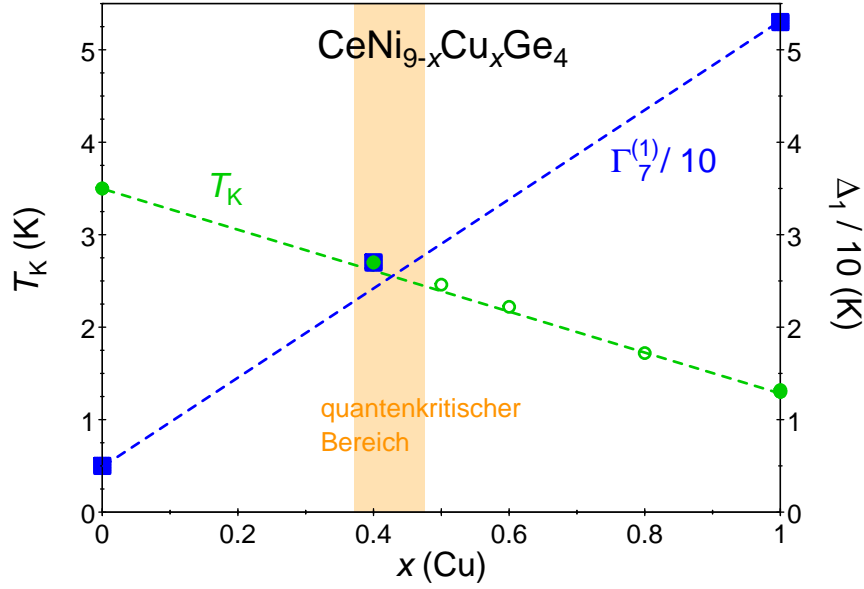


Abb. 4.26: Vergleich zwischen Kondo-Energie und Kristallfeldaufspaltung der unteren beiden Dubletts.  $T_K$  wurde mittels inelastischer Neutronenstreuung (gefüllte Kreise) bzw. über die resonant-level-Modellrechnungen bestimmt (offene Kreise), vgl. Abb. 4.13b. Die untere Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_1$ , wie sie durch inelastische Neutronenstreuung bestimmt wurde, ist mit Quadraten eingezeichnet. Sie ist durch den Faktor 10 dividiert, um eine ähnliche Energieskala wie für  $T_K$  zu erhalten. Die Werte für  $x = 0$  entstammen [Michor06]. Im quantenkritischen Bereich ( $x \approx 0.4$ ) entspricht  $T_K$  etwa einem Zehntel von  $\Delta_1$ .

was zum beobachteten vierfach entarteten Grundzustand führt. Für große Kupferkonzentrationen ( $x > 0.4$ ) sind hingegen die unteren beiden Kramer Dubletts soweit aufgespalten, dass sie nicht mehr vom Kondo-Effekt abgeschirmt werden können und sich somit die Entartung auf  $N = 2$  reduziert. Im Bereich  $x \approx 0.4$  scheinen beide Wechselwirkungen zu konkurrieren. Hier liegt anscheinend der Übergang von zwei- zu vierfacher Entartung. Dieses konkurrierende Verhalten trägt somit essentielle zur Entstehung des quantenkritischen Verhaltens bei.

Neben der inelastischen Neutronenstreuung gibt auch der Seebeck-Koeffizient Hinweise darauf, dass die effektive Entartung des Grundzustandes in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  mit zunehmender Kupfer-Konzentration abnimmt. Während  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  einen vierfach entarteten Grundzustand besitzt, spaltet dieser aufgrund der modifizierten Kristallfeldumgebung in einen zweifach entarteten Kondo-Grundzustand  $\Gamma_7^{(2)}$  ( $T_K = 2.7\text{ K}$  für  $x = 0.4$  und  $T_K = 1.3\text{ K}$  für  $x = 1$ ) und ein angeregtes Dublett  $\Gamma_7^{(1)}$  ( $\Delta_1 \approx 27\text{ K}$  für  $x = 0.4$  und  $\Delta_1 \approx 53\text{ K}$  für  $x = 1$ ) auf. Dies äußert sich in  $S(T)$  durch eine Verschiebung des tiefliegenden Maximums Richtung höherer Temperaturen, die von einer Verbreiterung der Anomalie begleitet wird (vgl. Abb. 4.14). Die energetische Aufspaltung  $\Delta_2$  zwischen dem zweiten angeregten Dublett  $\Gamma_6$  und dem Kristallfeld-Grundzustand  $\Gamma_7^{(2)}$  (zweites Maximum in  $S(T)$ ) bleibt hingegen in der selben Größenordnung.

Im Folgenden sollen die Änderungen in der Kristallfeldaufspaltung und der Kondo-Energie, die zur Reduktion der effektiven Entartung führen, weiter belegt werden. Hierzu wird die spezifischen Wärme von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  mittels des über die inelastische Neutronenstreuung ermittelten Kristallfeld-Schemas theoretisch abgeschätzt. In Abbildung 4.27 sind die Ergebnissen dieser Betrachtung zu sehen. Die Wechselwirkung zwischen Molekularfeld und Kondo-Effekt innerhalb des Dublett-Grundzustandes wird mit Hilfe des "resonant-level"-Modells [Schotte75] in Kombination mit einem Molekularfeld Ansatz [Bredl78, Griбанov06], welcher die ermittelte Kondo-Temperatur von  $T_K$  berücksichtigt, betrachtet (siehe auch Kapitel 4.3.1). Während dieser Ansatz die experimentellen Daten für  $T > 10\text{ K}$  sehr gut beschreiben, verbleibt im Bereich von  $7\text{ K}$  eine kleine Abweichung. Diese könnte durch einen gewissen Grad an Unordnung in der Cer-Umgebung bedingt sein, da diese in Substitutionsverbindungen niemals ganz ausgeschlossen werden kann. Dies gilt hier insbesondere, da im magnetischen Spektrum der inelastischen Neutronenstreuexperimente zusätzliche Intensität im Bereich von  $2\text{ meV}$  gefunden wurde. Dennoch belegt auch dieses Ergebnis die Aufspaltung des Quasi quartetts und damit die Reduktion der effekti-

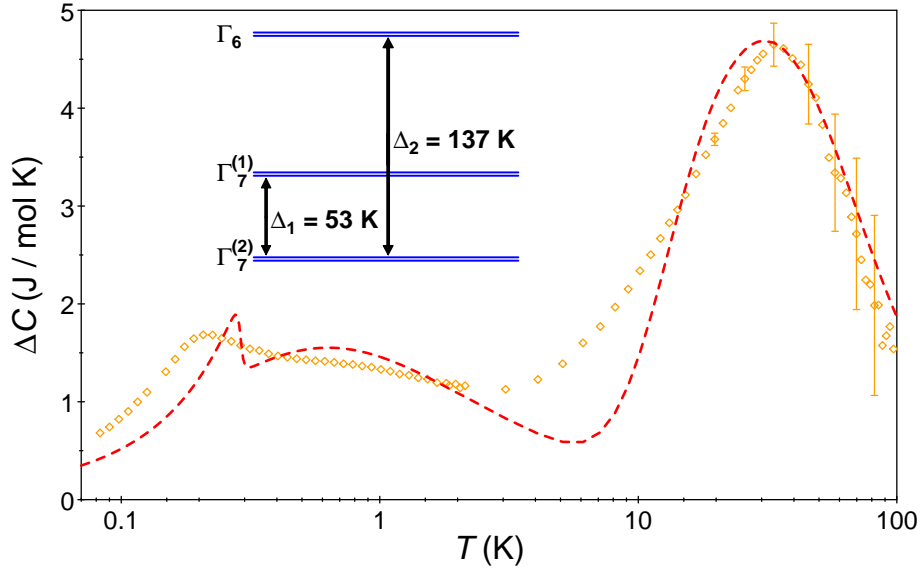


Abb. 4.27: Theoretische Anpassung des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme  $\Delta C$  von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  mit Hilfe des über die inelastische Neutronenstreuung ermittelten Kristallfeld-Schemas, das ebenfalls abgebildet ist [Peyker10b]. Die Wechselwirkung zwischen Molekularfeld und Kondo-Effekt innerhalb des Dublett-Grundzustandes wird mit Hilfe des "resonant-level" Modells von Schotte & Schotte berücksichtigt (siehe auch Kapitel 4.3.1).

ven Entartung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ni/Cu-Substitution in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  mit zunehmender Kupfer-Konzentration zu einer Aufspaltung des vierfach entarteten Grundzustands führt. Aufgrund der Kupfer-Substitution auf dem Nickelplatz mit  $16k$  Symmetrie wird eine zusätzliche Anisotropie entlang der  $c$ -Achse eingeführt, die zu einer starken Änderung des Kristallfeldparameters  $B_2^0$  führt, welcher für gewöhnlich die magnetischen Anisotropie bestimmt [Goremychkin92].

Mit Hilfe von inelastischen Neutronenstreu- und Thermokraftexperimenten konnte bewiesen werden, dass die effektive Spinentartung  $N$  durch Substitution variiert

werden kann. Dies führt zu einem quantenkritischen Szenario in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ , bei dem die Reduktion der effektiven Entartung  $N$  eine zentrale Rolle spielt. In der Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  unterdrückt die vierfache Entartung einen magnetischen Grundzustand, obwohl antiferromagnetische Korrelationen in Myon-Spin-Experimenten beobachtet wurden [Michor12]. Dieses Phänomen wird in der Dissertation von Christian Gold [Gold13], die sich primär mit der Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$  beschäftigt, durch den Einführung eines modifizierten Doniach Bildes erklärt. Hierbei führt die Berücksichtigung der erhöhten effektiven Entartung des Grundzustandes zu einer Verschiebung der Grenzfläche zwischen Nicht-Fermi-Flüssigkeit- und Fermi-Flüssigkeit-Verhalten in Richtung geringerer Hybridisierungsstärken. Diese Verschiebung führt zu einer Unterdrückung der magnetische Ordnung in einem System, das von Natur aus antiferromagnetisch ordnen würde, wie es bei  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  der Fall ist (siehe Abb. 4.28). Mit der Abnahme der Entartung, wie es in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  durch die Kupfer-Substitution realisiert ist, kehrt das Doniach Bild sukzessive zu seiner ursprünglichen Form zurück. Dies ermöglicht dem System seiner Natur zu folgen und eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung aufzubauen, wie es für  $x > 0.4$  beobachtet wird. Für die kritische Kupfer-Konzentration  $x = 0.4$ , die im Übergangsbereich von vier- zu zweifacher Entartung liegt, führt dies zum Auftreten eines quantenkritischen Punktes.

Unterstützt wird dieses Szenario durch den Anstieg der Zellvolumes, was zu einer Abnahme der Austauschwechselwirkung  $J$  führt und der abfallenden Zustandsdichte an der Fermi-Kante  $N(E_F)$ , die durch die Kupfer-Substitution induziert wird. Die daraus resultierende Reduzierung der Hybridisierungsstärke,  $JN(E_F)$ , begünstigt die Ausbildung der antiferromagnetischen Ordnung. Treibender Mechanismus ist jedoch die Änderung der effektiven Entartung des Grundzustandes, die somit als neuer Tuningparameter der magnetischen Wechselwirkungen neben den bereits bekannten (äußeres Magnetfeld, äußerer Druck und chemischer Druck) angesehen werden kann. Um diesen neuen Parameter auf die Probe zu stellen, wurde eine mit

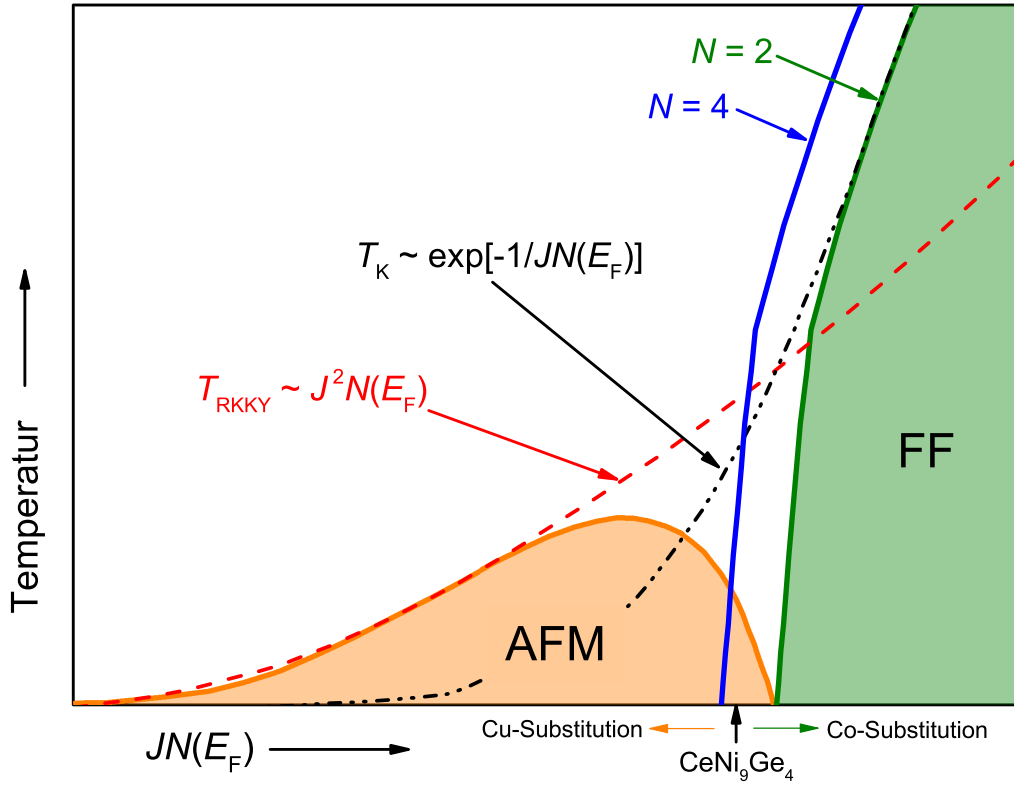


Abb. 4.28: Modifiziertes Doniach Bild. Die erhöhte effektive Entartung des Grundzustandes ( $N = 4$ ) führt zu einer Verschiebung der Grenzfläche zwischen Nicht-Fermi-Flüssigkeit- und Fermi-Flüssigkeit-Verhalten in Richtung geringerer Hybridisierungsstärken wie es in [Gold13] vorgeschlagen wird. Mit der sukzessiven Reduktion der effektiven Entartung wie sie in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  durch die Kupfer-Substitution realisiert ist, verschiebt diese Grenzfläche kontinuierlich zurück, bis man für  $N = 2$  das klassische Doniach Bild erhält.

Kobalt substituierte Probenreihe hergestellt, die im folgenden Kapitel nun näher behandelt werden soll.



## 5 Quantenkritisches Szenario in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ( $x \leq 1$ )

In diesem Kapitel soll die Auswirkung der effektiven Spinentartung auf die magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  weiter untersucht werden. Hierfür wurde verglichen mit den vorhergehenden Kapiteln die Hybridisierungsstärke in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  durch Ni/Co-Substitution in entgegengesetzter Richtung beeinflusst. Während bei  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  eine Reduzierung der Hybridisierungsstärke auftritt, wird im Falle von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  aufgrund der Verringerung der effektiven  $d$ -Elektronen-Anzahl und dem damit einhergehenden Anstieg der Zustandsdichte an der Fermi-Kante  $N(E_F)$ , eine Zunahme der Hybridisierungsstärke  $JN(E_F)$  erwartet. Demzufolge sollte es zu einer Zunahme der Kondo- und der RKKY-Wechselwirkung kommen. Als Resultat sollten die Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Eigenschaften von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  durch die Kobalt-Substitution in einen reinen Fermi-Flüssigkeit-Zustand übergehen, der durch den Kondo-Effekt dominiert wird. Die Auswertung der thermodynamischen Experimente zeigt jedoch genau ein gegenteiliges Verhalten, in dem bereits für kleine Kobalt-Konzentrationen ein antiferromagnetischer Phasenübergang beobachtet wird [Peyker11a]. Im Folgenden soll dies näher behandelt werden.

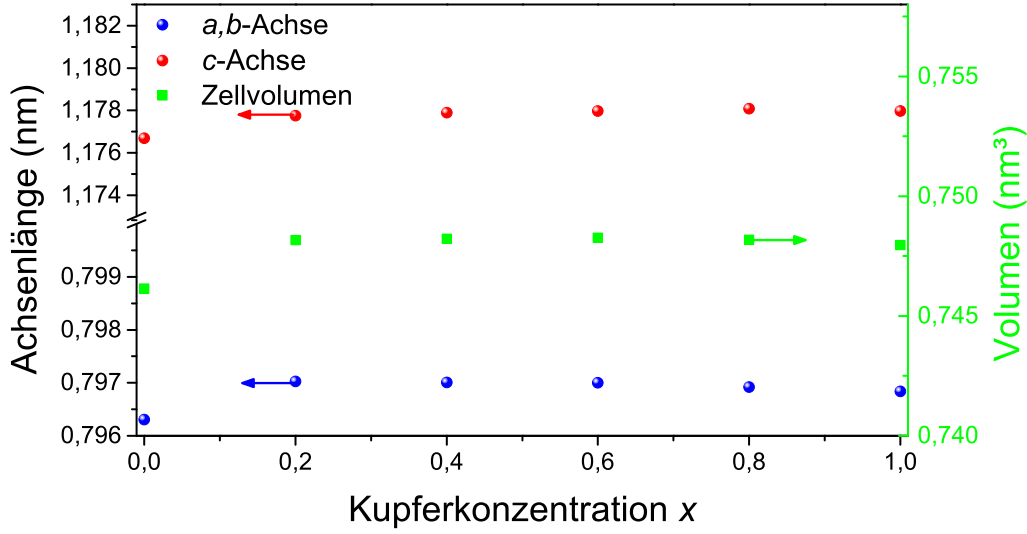


Abb. 5.1: Zellkonstanten von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . Eine geringe Substitution von Nickel durch Kobalt ( $x = 0.2$ ) führt zu einer marginalen Aufweitung des Kristallgitters. Für die weitere Erhöhung der Kobalt-Konzentration bleiben die Zellparameter dann näherungsweise konstant.

## 5.1 Kristallographie

Auch die Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  kristallisiert im hier untersuchten Bereich ( $x \leq 1$ ) in der gleichen tetragonalen Struktur wie  $\text{LaFe}_9\text{Si}_4$  und weist die Raumgruppe  $I4/mcm$  auf. Die Zellparameter wurde analog zur Kupfer-Substitutionsreihe (vgl. Kap. 4.1) durch Rietveld-Verfeinerung der Röntgenpulverdaten gewonnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 zusammengefasst. Die Einbringung der ersten Kobalt-Atome führt für  $x = 0.2$  zu einer geringen Aufweitung des Gitters. Resultierend steigt das Zellvolumen von  $\sim 0.746 \text{ nm}^3$  für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  auf  $\sim 0.748 \text{ nm}^3$  für  $\text{CeNi}_{8.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ge}_4$ . Für das weitere Ersetzen von Nickel durch Kobalt bleiben die Zellparameter annähernd unverändert. In Abbildung 5.2 sind die Zellvolumina von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  und  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  in Abhängigkeit des Dotierungsgrades  $x$  aufgetragen. Die erste Einbringung von Fremdatomen ( $x = 0.2$ ) führt für beide Sub-

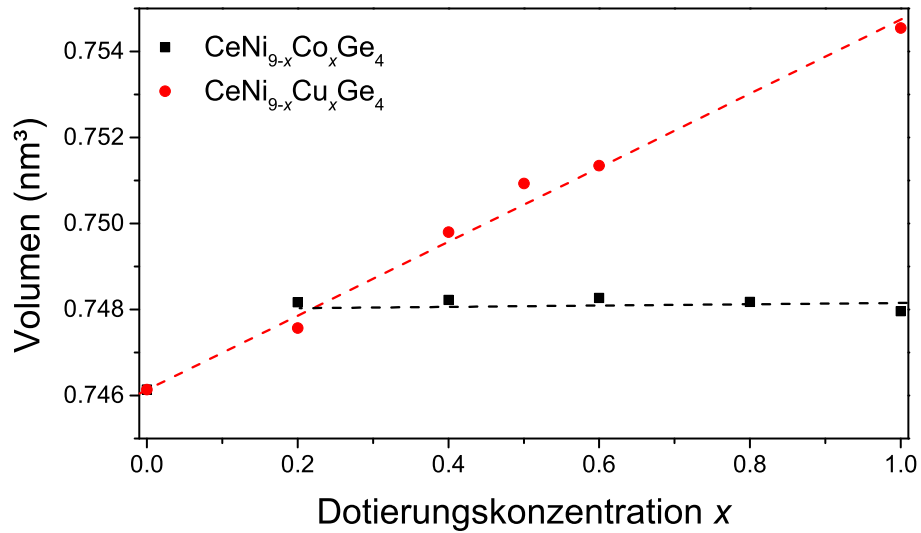


Abb. 5.2: Vergleich der unterschiedlichen Zellvolumina Entwicklung hervorgerufen durch Kupfer- und Kobalt-Substitution in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ . Während die Dotierung mit Kupfer zu einer kontinuierlichen Erhöhung des Zellvolumens mit zunehmender Kupfer-Konzentration führt, bleibt das Volumen bei der Kobalt-Substitution annähernd konstant. Lediglich die initiale Einbringung der Kobalt-Atome ( $x = 0.2$ ) weitet das Gitter marginal auf.

stitutionsreihen zu einem annähernd identischen Anstieg des Volumens. Im weiteren Verlauf zeigen beide Reihen jedoch ein unterschiedliches Verhalten. Während die Kupfer-Substitution zu einem kontinuierlichen Volumensanstieg mit zunehmender Kupfer-Konzentration führt, bleibt das Volumen der Einheitszelle der Kobalt-Reihe nach der initialen Zunahme über den gesamten Dotierungsbereich ( $0.2 \leq x \leq 1$ ) näherungsweise konstant. Da bereits für  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  die Volumeneffekte keine ausschlaggebende Rolle für die Definition des Grundzustandes spielten, können Effekte, die aufgrund des chemischen Drucks auftreten, in der Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  vernachlässigt werden.

## 5.2 Magnetische Suszeptibilität

In Abbildung 5.3 ist die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  für  $x \leq 1$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Oberhalb von 100 K folgen die mit Kobalt dotierten Verbindungen einem modifizierten Curie-Weiss-Verhalten:  $\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0$ . Die einzelnen Parameter konnten über eine Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt werden. Dabei ergab sich ein, für alle Kobalt-Konzentrationen annähernd identischer, Wert der paramagnetischen Curie-Temperatur  $\Theta$  von etwa -40 K. Dieser negative Wert ist ein erstes Anzeichen darauf, dass der antiferromagnetische Charakter, der bei  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  beobachtet wird, durch die Kobalt-Substitution nicht verschwindet. Des Weiteren ergab sich aus der Anpassung an die experimentellen Daten eine Curie-Konstante  $C$ , die einem effektiven paramagnetischen Moment zwischen  $2.5$  und  $2.6 \mu_B$  entspricht. Dieser Wert stimmt mit dem erwarteten, theoretischen Wert von  $2.54 \mu_B$  für ein  $\text{Ce}^{3+}$ -Ion gut überein. Ein paramagnetisches Kobalt-Untergitter, wie es für La- und  $\text{CeCo}_9\text{Ge}_4$  gefunden wurde [Gold12], wird nicht beobachtet. Dies ist ein klares Zeichen dafür, dass die im Folgenden beobachteten physikalischen Eigenschaften des Systems, auf Wechselwirkungen der magnetischen Cer-Momente zurückzuführen ist. Zusätzlich wurde über die Anpassung der temperaturunabhängige, paramagnetische Beitrag zur Suszeptibilität  $\chi_0$  bestimmt. Dieser bewegt sich in einem Bereich von  $0.9 \text{ memu mol}^{-1}$  für  $x = 0.05$  und  $1.6 \text{ memu mol}^{-1}$  für  $x = 1$ .

Im Bereich unterhalb von 100 K führt bereits eine geringe Kobalt-Dotierung zu einer Änderung des Tieftemperaturverhaltens. Im Vergleich zur Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  weisen die Verbindungen mit einer Kobalt-Konzentration von  $x \leq 0.1$  einem dezenten Anstieg der Tieftemperatur-Suszeptibilität auf. Dies könnte die Folge von ferromagnetischen Korrelationen oder auch von substitutionsbedingter Unordnung sein, die zu einer Verringerung der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Cer-Momenten führt. Bei Erhöhung der Kobalt-Konzentration kommt es zwischen

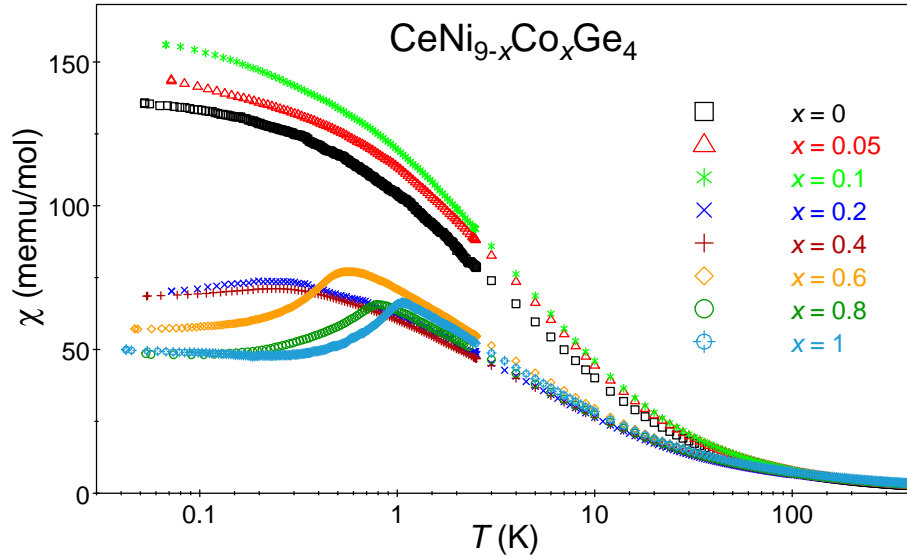


Abb. 5.3: Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  in halblogarithmischer Darstellung. Für Kobalt-Konzentrationen  $x \geq 0.2$  werden antiferromagnetische Übergänge beobachtet [Peyker11a].

$x = 0.1$  und  $x = 0.2$  zu einem drastischen Abfall der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen. Eine derart gravierende Änderung des magnetischen Verhaltens kann nicht alleine durch einen starken Anstieg der Kondo-Abschirmung erklärt werden, wie es im Zuge einer Zunahme der Hybridisierungsstärke erwartet wird. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass die Änderung der effektiven Entartung, wie sie schon bei der Kupfer-Substitution beobachtet wurde, auch bei der Kobalt-Substitution eine große Rolle spielt.

Ein weiteres Indiz hierfür ist die Ausprägung antiferromagnetischer Ordnung, durch weitere Erhöhung der Kobalt-Konzentration. Dieser magnetische Phasenübergang zeichnet sich durch ein scharfes Maximum in der Suszeptibilität aus und verschieben mit zunehmender Kobalt-Konzentration in Richtung höherer Temperaturen. Für  $\text{CeNi}_8\text{CoGe}_4$  wird der Phasenübergang bei  $T_N = 1 \text{ K}$  beobachtet. Da aufgrund der verringerten  $d$ -Elektronen-Anzahl eine Zunahme der Hybridisierungsstärke erwartet

wird, würde man entgegen dieser Beobachtung einen Fermi-Flüssigkeit-Grundzustand erwarten, welcher von der Kondo-Wechselwirkung dominiert wird. Dieses Erkenntnis lässt die Schlussfolgerung zu, dass auch im Kobalt-substituierten System  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  die Reduktion der effektiven Entartung eine entscheidende Rolle für die Ausbildung der Grundzustandes spielt.

## 5.3 Spezifische Wärme

Die Erkenntnisse aus dem Verhalten der magnetischen Suszeptibilität werden von den Ergebnissen der spezifischen Wärmemessungen untermauert. In Abbildung 5.4 ist die spezifische Wärme geteilt durch die Temperatur,  $C/T$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  zwischen 60 mK und 300 K in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Analog zur magnetischen Suszeptibilität sorgen bereits geringe Konzentrationen von Kobalt zu einem Verhalten, das stark von dem der Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  abweicht. Für  $x \leq 0.1$  äußert sich dies in einer  $C/T \propto -\ln(T)$  Divergenz des Sommerfeldkoeffizienten, die über mehr als eine Dekade anhält bis hinunter zu  $T = 70$  mK. Da diese Divergenz in  $\chi$  nicht beobachtet wird, weist dies auf ein temperaturabhängiges Sommerfeld-Wilson-Verhältnis hin,  $R \propto \chi_0/\gamma$ . Im Falle von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  wurde ein derartiges Verhalten mit Hilfe von Kristallfeldeffekten und dem vierfach entarteten Grundzustand erklärt wurde [Scheidt06, Anders06]. Darüber hinaus deutet die Divergenz des Sommerfeldkoeffizienten auf die Nähe zu einem quantenkritischen Punkt hin, der im Bereich  $x = 0.15$  liegen könnte. Bei höheren Kobalt-Konzentrationen wird im Einklang mit den Ergebnissen der magnetischen Suszeptibilität der antiferromagnetische Phasenübergang beobachtet. Während sich dieser Phasenübergang für  $x = 0.2$  und  $0.4$  in einem Abflachen der spezifischen Wärme äußert, wird für Kobalt-Konzentrationen  $x \geq 0.6$  ein eindeutiges Maximum beobachtet. Darüber hinaus wird mit zunehmender Kobalt-Konzentration ein Abnehmen des Tieftemperaturlimits von  $C/T$  beobachtet, was auf eine erhöhte Kondo-Kopplung schließen lässt.

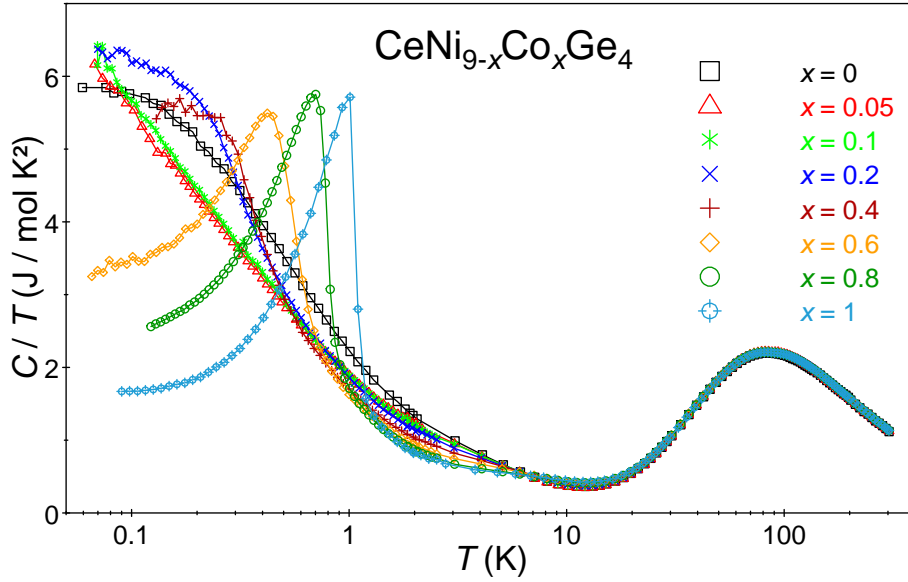


Abb. 5.4: Die spezifische Wärme geteilt durch die Temperatur  $C/T$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  in halblogarithmischer Darstellung. Für Kobalt-Konzentrationen  $x \geq 0.2$  werden antiferromagnetische Übergänge beobachtet [Peyker11a].

Dies untermauert die Erkenntnisse der Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität, nach denen die effektive Entartung bei der Formierung des Grundzustands eine entscheidende Rolle spielt. Während die erhöhte Kondo-Kopplung auf die erwartete Zunahme der Hybridisierungsstärke schließen lässt, wäre der antiferromagnetische Phasenübergang im klassischen Doniach Bild nur mit einer Reduzierung der Hybridisierungsstärke erklärbar (vgl. Abb. 4.28). Somit muss der Ursprung der magnetischen Ordnung, ähnlich wie in der Kupfer-Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ , in der Reduzierung der effektiven Entartung des Grundzustandes liegen.

## 5.4 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand der Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  ist in Abbil-

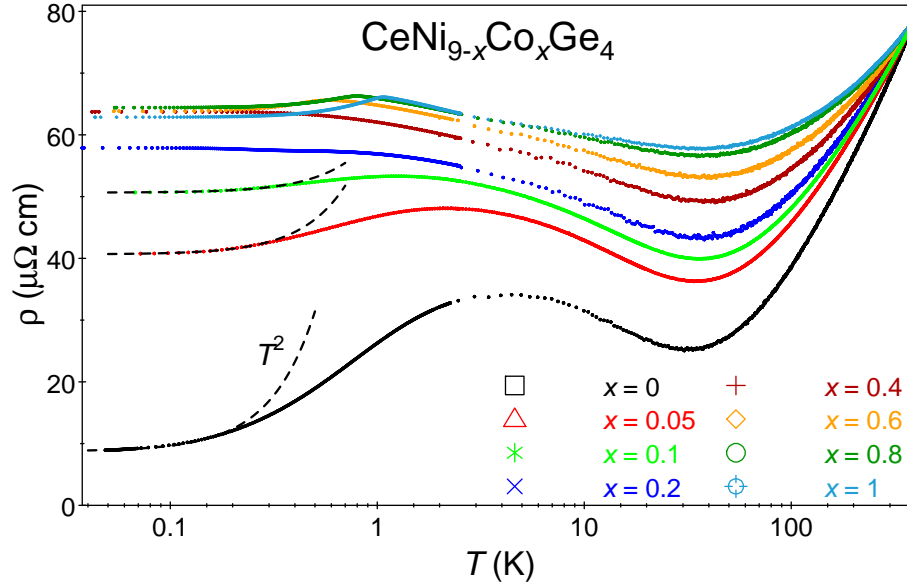


Abb. 5.5: Semilogarithmische Darstellung des elektrischen Widerstands  $\rho(T)$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  normiert auf den entsprechenden Wert von  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$  bei 400 K [Peyker11a]. Für kleine Kobalt-Konzentrationen ( $x = 0.05$  und  $0.1$ ) wird ähnliches Kondo-Verhalten wie für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  beobachtet. Bei tiefen Temperaturen zeigt der  $T^2$ -Verlauf (gestrichelte Linie) einen Übergang zu Fermi-Flüssigkeit-Verhalten. Für  $x \geq 0.6$  deuten Maxima im Widerstandsverlauf auf antiferromagnetische Phasenübergänge hin.

dung 5.5 logarithmisch über der Temperatur aufgetragen. Die Daten wurden jeweils auf den entsprechenden Wert von  $\text{LaNi}_9\text{Ge}_4$  bei 400 K normiert. Während  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , wie bereits in Kapitel 4.6 diskutiert wurde, klassisches Kondo-Verhalten aufweist, zeigen die beiden Verbindungen mit geringer Kobalt-Konzentration ( $x = 0.05$  und  $0.1$ ) ein ähnliches Verhalten mit einem erhöhten Restwiderstand bei tiefen Temperaturen. Die Fermi-Flüssigkeit-Temperatur  $T_{\text{FF}}$ , unterhalb derer  $T^2$ -Verhalten beobachtet wird (gestrichelte Linie), verschiebt für  $x = 0.05$  und  $0.1$  Richtung höheren Temperaturen ( $T_{\text{FF}}(x = 0.05) = 300 \pm 20$  mK bzw.  $T_{\text{FF}}(x = 0.1) = 360 \pm 20$  mK), wie es aufgrund der zunehmenden Hybridisierungsstärke durch die Ni/Co-Substitution



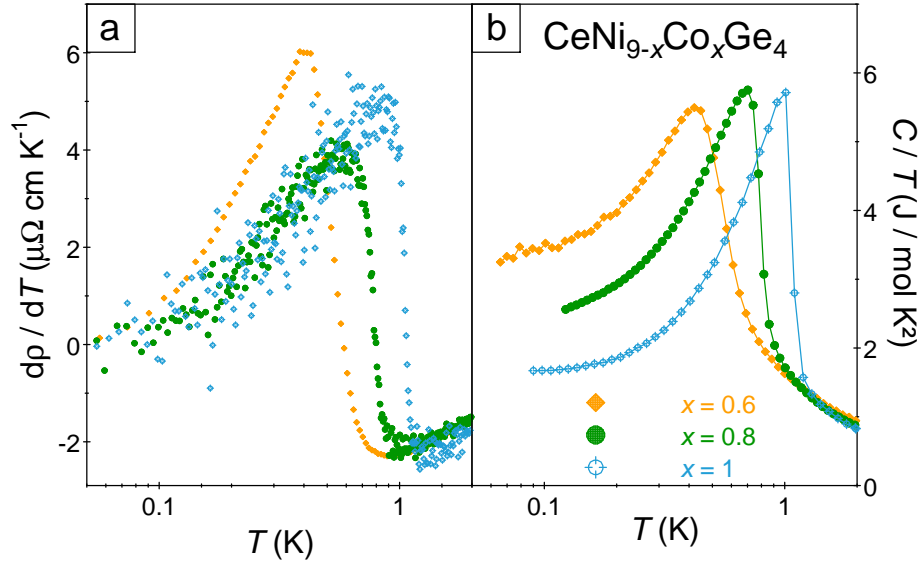


Abb. 5.6: Vergleich zwischen erster Ableitung des elektrischen Widerstands (a) und spezifischer Wärme geteilt durch die Temperatur (b) im Fall von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ .

erwartet wird. Das Kondo-Kohärenz-Maximum verlagert sich hingegen mit zunehmender Kobalt-Konzentration aufgrund von substitutionsbedingter Unordnung zu tieferen Temperaturen ( $T^*(x = 0.05) \simeq 2.1 \text{ K}$  bzw.  $T^*(x = 0.1) \simeq 1.3 \text{ K}$ ). Eine weitere Erhöhung der Kobalt-Konzentration  $x$  lässt  $T^2$ - sowie das Kondo-Gitter-Verhalten verschwinden und führt zu einer weiteren Erhöhung des Restwiderstands. Für  $x \geq 0.6$  treten klaren Maxima in  $\rho(T)$  auf, welche auf den antiferromagnetischen Phasenübergang hinweisen, der schon in der magnetischen Suszeptibilität sowie in der spezifischen Wärme beobachtet wurde. Der direkte Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und spezifischer Wärme ist in Abbildung 5.6 verdeutlicht. Hier wird die erste Ableitung des elektrischen Widerstandes nach der Temperatur,  $\frac{d\rho}{dT}$  (Abb. 5.6 a), mit der spezifischen Wärme geteilt durch die Temperatur,  $C/T$  (Abb. 5.6 b), für die Kobalt-Konzentrationen  $x = 0.6, 0.8$  und  $1$  verglichen. Sehr gut lässt sich in beiden Fällen die Ausprägung des antiferromagnetischen Phasenüber-

gangs bei annähernd identischen Temperaturen beobachten.

## 5.5 Diskussion und Schlussfolgerung

Um den Übergang von Einzelionen-Kondo-Verhalten hin zu langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung genauer zu untersuchen, wurde der magnetische Anteil der spezifischen Wärme  $\Delta C$  extrahiert. Hierzu wurden von den experimentellen Daten die Messwerte der spezifische Wärme der jeweiligen unmagnetischen Lanthan-Verbindung abgezogen. Der auf diese Weise gewonnene magnetische Anteil der spezifischen Wärme  $\Delta C$  ist in Abbildung 5.7 a dargestellt. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 5.7 b der magnetische Anteil der spezifischen Wärme von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  aufgetragen. Der vierfach entartete Grundzustand von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , der durch die Wechselwirkung des Kondo-Effekts mit den beiden tiefliegenden Dubletts  $\Gamma_7^{(1)}$  und  $\Gamma_7^{(2)}$  zustande kommt, spiegelt sich in einem breiten Maximum bei  $T \approx 5$  K wieder. Die zweite Schottky-artige Anomalie entspricht demzufolge dem zweiten angeregten Kristallfeldniveau  $\Gamma_6$  und damit der Gesamtaufspaltung des Kristallfeldes. Mit zunehmender Kobalt-Konzentration verbleibt dieses Maximum annähernd an der gleichen Stelle. Dies trifft auch für die Kupfer-Substitutionsreihe zu. Das tiefer liegende Maximum hingegen verschiebt in beiden Reihen zu höheren Temperaturen. Dieser Effekt erscheint bei der Kupfer-Reihe stärker ausgeprägt zu sein, da hier das tiefer liegende Maximum bei hohen Kupfer-Konzentrationen mit dem zweiten Maximum verschmilzt, während für die Kobalt-Reihe für  $x = 1$  noch beide Maxima beobachtet werden. Dennoch lässt die Verschiebung des tiefer liegenden Maximums auch für das Kobalt-System auf eine Aufspaltung des tiefliegenden Quasiquartetts schließen. Somit kann analog zu  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  auch hier von einer Reduzierung der effektiven Entartung des Grundzustandes ausgegangen werden. Demzufolge scheint die Reduktion der Entartung auch hier die treibende Kraft für das Auftreten der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung zu sein.

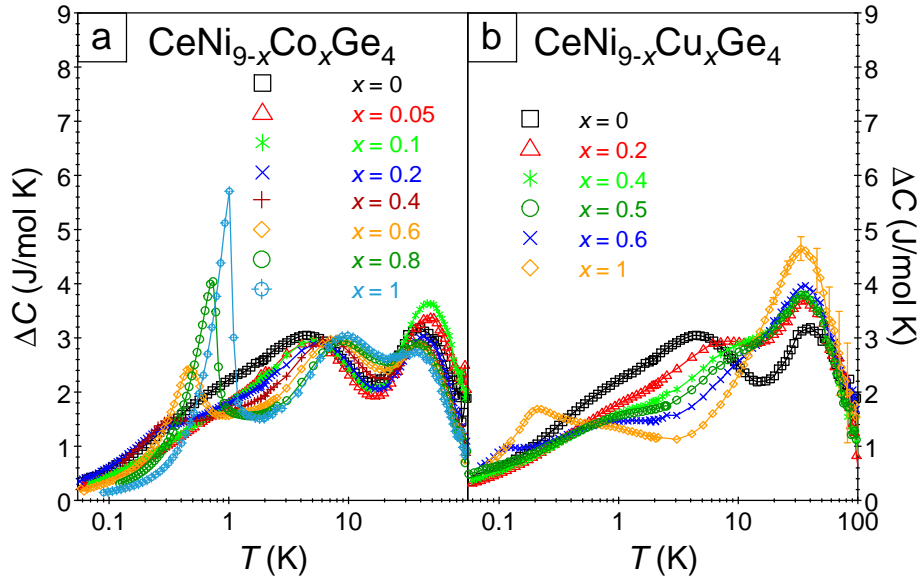


Abb. 5.7: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme  $\Delta C$  von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  (a) [Peyker11a] und  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  (b) [Peyker09] in halblogarithmischer Darstellung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich bei der Untersuchung der genauen Entwicklung des Grundzustandes in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  bereits bei geringen Kobalt-Konzentrationen von  $x \leq 0.1$  eine logarithmische Divergenz im Sommerfeldkoeffizienten  $\gamma \simeq C/T$  zeigte. Im Prinzip ist dies als ein klares Anzeichen für die Existenz eines quantenkritischen Phasenübergangs zu werten. Jedoch zeigt die magnetische Suszeptibilität in diesem Konzentrationsbereich ein Abflachen bei tiefen Temperaturen anstatt einer logarithmischen Divergenz. Dies deutet auf ein temperaturunabhängiges Sommerfeld-Wilson-Verhältnis hin, wie es für die Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  beobachtet wird [Scheidt06]. Darüber hinaus kann im elektrischen Widerstand ein Anstieg der Fermi-Flüssigkeit-Temperatur für  $x = 0.05$  und  $0.1$  festgestellt werden, wie es im Phasendiagramm in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Somit kann für eine geringe Konzentrationserhöhung, etwa bei  $x \approx 0.15$ , ein quantenkritischer Punkt erwartet werden. Eine weitere Erhöhung der Kobalt-Konzentration hin zu

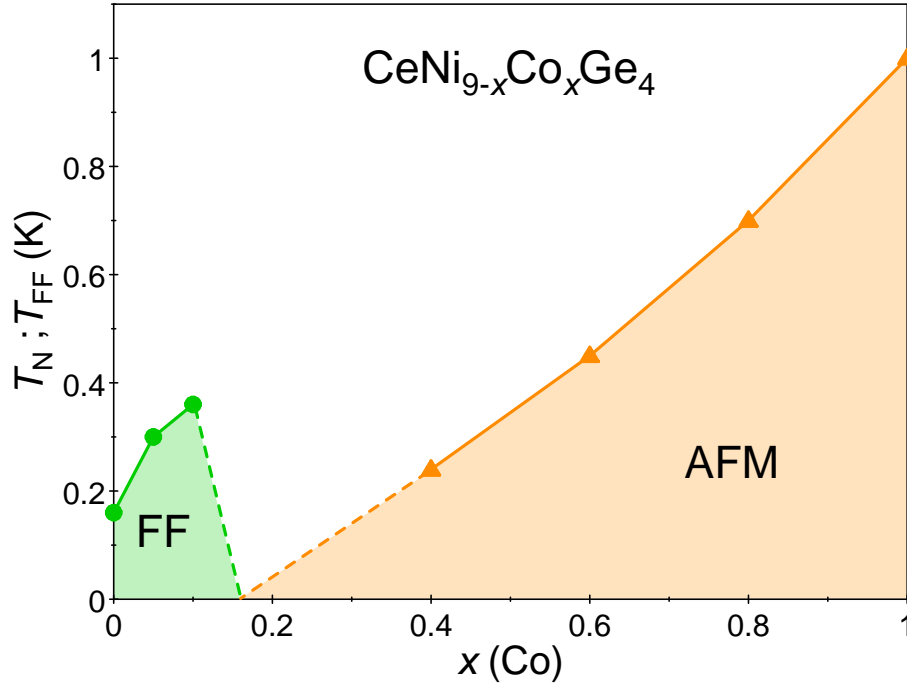


Abb. 5.8: Phasendiagramm von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ . Die Fermi-Flüssigkeit-Temperaturen (Kreise) wurden aus der Abweichung des elektrischen Widerstandes vom  $T^2$ -Verhalten ermittelt. Die Néel-Temperaturen (Dreiecke) wurden über spezifischer Wärme und magnetischer Suszeptibilität bestimmt.

$x \geq 0.2$  führt zu einer erheblichen Erhöhung der Kondo-Temperatur. Trotzdem lässt sich eine antiferromagnetische Ordnung in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  beobachten, was eindeutig im Gegensatz zum üblichen Doniach-Bild steht, nach dem ein Kondo-dominiertes Fermi-Flüssigkeit-Grundzustand zu erwarten wäre. Somit kann das Auftreten von langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung nur durch die Verringerung der effektiven Entartung des Grundzustandes  $N$  erklärt werden.

Betrachtet man das Weiteren dieses System im Zuge des modifizierten Doniach Bildes (vgl. Abb. 4.28), so lässt sich das Verhalten von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  wie folgt erklären: bei kleinen Kobalt-Konzentrationen ( $x \leq 0.1$ ) ist die Aufspaltung des

Quasiquartetts noch zu gering, um zu einer Reduzierung der effektiven Entartung zu führen. Dementsprechend führt der Kondo-Effekt weiterhin zu einer Abschirmung der unteren beiden Dubletts und damit zu einer vierfachen Entartung der Grundzustandes. Es gilt die modifizierte Version des Doniach Diagramms. Dies ist unter anderem im elektrischen Widerstand ersichtlich. Hier führt die Dotierung mit Kobalt im Konzentrationsbereich  $x \leq 0.1$  zu einer Zunahme der Fermi-Flüssigkeit-Temperatur  $T_{\text{FF}}$ , wie es aufgrund der zunehmenden Hybridisierungsstärke durch die Ni/Co-Substitution erwartet wird (vgl. Abb. 4.28). Die weitere Erhöhung der Kobalt-Konzentration lässt die unteren beiden Dubletts weiter voneinander separieren, so dass sie für  $x \geq 0.2$  nicht mehr komplett vom Kondo-Effekt abgeschirmt werden können. Dies führt zu einer kontinuierlichen Reduktion der effektiven Entartung der Grundzustandes und damit im modifizierten Doniach zu einer Verschiebung der Grenzfläche zwischen Nicht-Fermi-Flüssigkeit- und Fermi-Flüssigkeit-Verhalten Diagram hin zur klassischen Version. Diese Verschiebung ermöglicht dem System für  $x \geq 0.2$  die Entfaltung des Antiferromagnetismus, der ursprünglich durch die erhöhte Entartung unterdrückt wurde. Im Falle von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  kann somit gezeigt werden, dass der Effekt der Entartungsänderung des Grundzustandes im Übergangsbereich zwischen verschiedenen Entartungsgraden andere Mechanismen, wie die Kondo-Abschirmung, dominiert. Somit stellt die Änderung der effektiven Entartung in diesen Bereichen einen neuartigen Tuningparameter dar, der in den Systemen  $\text{CeNi}_{9-x}\text{TM}_x\text{Ge}_4$  ( $\text{TM} = \text{Cu}, \text{Co}$ ) zum ersten Mal experimentell belegt werden konnte.



## 6 Zusammenfassung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war das Schwere-Fermionen-System  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  mit seinem für diese Art von Systemen ungewöhnlichen quasi vierfach entarteten Grundzustand. Dieser hohe Entartungsgrad bot zum ersten Mal die Möglichkeit, den von Coleman [Coleman83] vorhergesagten Tuningparameter, die effektive Entartung des Grundzustandes  $N$ , experimentell zu bestätigen.

In Kapitel 4 konnte durch die Substitution von Nickel durch Kupfer in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  ein quantenkritisches Szenario beobachtet werden. Ausgehend von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$ , dessen Grundzustand stark vom Einzelionen-Kondoeffekt bestimmt wird, führt die Substitution von Nickel durch Kupfer erst zu einem quantenkritischen Punkt bei der Kupfer-Konzentration von  $x \approx 0.4$  und anschließend ( $x \geq 0.5$ ) zu langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung ohne dass der Einzelionen-Charakter verloren geht. Dieses quantenkritische Szenario hat seinen Ursprung in der Reduktion der effektiven Spinentartung des Grundzustandes. Während für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  die erhöhte effektive Entartung ( $N = 4$ ) zur Unterdrückung der antiferromagnetischen Korrelationen führt welche in Myon-Spin-Resonanz Experimenten beobachtet wurden [Michor12], kommt es bei ihrer Abnahme hingegen zu magnetischer Ordnung. Dies lässt sich für höhere Kupfer-Konzentrationen ( $x > 0.4$ ) beobachten.

Diese Reduktion der effektiven Entartung wurde mit Hilfe von inelastischer Neutronenexperimenten in Kapitel 4.7 näher untersucht. Exemplarisch wurden hierfür Messungen an  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  und  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  durchgeführt. Dabei konnte zum einen gezeigt werden, dass die energetische Kristallfeldaufspaltung zwischen Grundzustand

und erstem angeregten Kramer-Dublett mit zunehmender Kupfer-Konzentration immer weiter zunimmt. Zum anderen konnte gleichzeitig ein Abnehmen der Kondo-Temperatur beobachtet werden. Diese Abnahme der Kondo-Temperatur führt zusammen mit der größeren Kristallfeldaufspaltung zu einer Reduktion der effektiven Entartung des Grundzustandes von  $N = 4$  für  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  zu  $N = 2$  für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ . Die Änderung des Kristallfeldschemas ließ sich mittels Neutronen-Diffraktionsexperimenten (Kapitel 4.1) auf die Substitution von Nickel durch Kupfer auf dem Nickelplatz mit  $16k$ -Symmetrie zurückführen. Da sich dieser Platz in der Einheitszelle aus der Position des Cer-Atoms betrachtet in kristallographischer  $c$ -Richtung befindet, hat er einen starken Einfluss auf den Kristallfeldparameter  $B_2^0$ , der im Fall von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  hauptsächlich für die Änderung des Kristallfeldschemas durch die Ni/Cu-Substitution verantwortlich ist.

Um den Einfluss der effektiven Spinentartung des Grundzustandes auf die magnetischen Eigenschaften von  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  genauer zu untersuchen, wurde in Kapitel 5 Nickel durch Kobalt ersetzt. Hierdurch wird die Hybridisierungsstärke in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  in entgegengesetzter Richtung zur Ni/Cu-Substitution geändert, damit wäre ein Kondo-artiger Grundzustand zu erwarten. Interessanterweise wird bereits für geringe Kobalt-Konzentrationen ( $x = 0.1$ ) neben dem Anstieg der Fermi-Flüssigkeit-Temperatur ein logarithmischer Anstieg in der spezifischen Wärme beobachtet, was auf einen quantenkritischen Punkt hinweisen könnte. Da jedoch die magnetische Suszeptibilität dieser Verbindung bei tiefen Temperaturen abflacht, ist dies eher ein Anzeichen für ein temperaturabhängiges Sommerfeld-Wilson-Verhältnis, wie es für die Muttersubstanz  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$  beobachtet wird [Scheidt06]. Eine weitere Erhöhung des Kobalt-Gehalts führt zum Eintreten einer langreichweitigen, antiferromagnetischen Ordnung im System. Die Analyse des magnetischen Anteils der spezifischen Wärme von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  gibt auch hier klare Anzeichen auf das Aufspalten des vierfach entarteten Grundzustandes und somit auf eine erneute Reduktion der Entartung. Der Umstand, dass trotz erhöhter Hybridisierungsstärke durch die Ni/Co-



---

Substitution eine antiferromagnetische Ordnung auftritt, ist ein klarer Beweis dafür, dass die effektive Entartung eine dominante Rolle in der Ausprägung der magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes spielt. Anhand des modifizierten Donich-Bildes [Gold13] lässt sich dies eindrucksvoll untermauern. Somit stellt die Änderung der effektiven Spinentartung des Grundzustandes einen neuen Tuningparameter im Bereich quantenkritischer Szenarien dar, der sowohl durch chemischen Druck als auch durch Substitution beeinflusst werden kann.



# A Messmethoden

Dieses Kapitel befasst sich mit den im Experimentaltail verwendeten Messmethoden. Die mit \* gekennzeichneten Abschnitte entstammen meiner Diplomarbeit [Peyker07] und sind dort z.T. ausführlicher beschrieben. Sie sind hier erneut aufgeführt, um einen Gesamtüberblick über die verwendeten Messmethoden zu ermöglichen.

## A.1 Diffraktometrie

Die strukturellen Untersuchungen der hier vorgestellten Proben erfolgte auf Grundlage der Beugung von Röntgenstrahlen bzw. Neutronen. Im Folgenden sollen diese Methoden kurz dargestellt werden.

### **Röntgenpulverdiffraktometrie \***

Die strukturelle Analyse der hier vorgestellten Proben fand auf einem Röntgenpulverdiffraktometer D5000 der Firma Siemens statt, welches nach dem Debye-Scherrer-Verfahren arbeitet. Diese Diffraktometer besitzt eine Cu-Anode und wird somit mit der charakteristischen Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) betrieben. Hierbei wurde untersucht, ob die Verbindungen in der gewünschten Struktur vorlagen und ob sich während der Synthese der Proben Fremdphasen gebildet hatten. Zur Aufnahme der Röntgenspektren wurden die Proben zum Teil gemörsert und anschließend durch zwei feinmaschige Drahtgitter (Maschenweite:  $45 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$ ) gesiebt, um eine nahezu einheitliche Korngröße zu erhalten. Die über den Detektor aufgenommenen Bragg-Reflexe der einzelnen Netzebenen, wurden mit dem Rietveld-Programm

”Fullprof” verfeinert, mit dessen Hilfe dann die Strukturparameter ermittelt wurden [Jenkins96].

### **Neutronenpulverdiffraktometrie**

Analog zur Röntgenpulverdiffraktometrie kann auch die Neutronenpulverdiffraktometrie zur Phasen- und Strukturanalyse eingesetzt werden. So kann z.B. die Phasenzusammensetzung einer unbekannten Probe bestimmt werden oder die Parameter der Einheitszelle sowie die genaue Lage der Atome innerhalb der Einheitszelle ermittelt werden. Gegenüber der Röntgenbeugung bietet die Neutronenbeugung den Vorteil, dass auch magnetische Strukturen untersucht werden können. Des Weiteren ermöglicht die Neutronenbeugung eine detaillierte Untersuchung phononischer Anregungen. Der für diese Arbeit jedoch wichtigste Vorteil gegenüber der Röntgenbeugung ist die Möglichkeit Elementen ähnlicher Ordnungszahl (z.B. Ni und Cu) unterscheiden zu können. Nur dadurch können die genauen Substitutionsprozesse in dem hier vorgestellten System besser verstanden werden.

Die Neutronendiffraktionsexperimente dieser Arbeit wurden an den hochauflösenden Pulverdiffraktometern SPODI [Hoelzel07] am FRMII in Garching, München, bzw. HRPD am ISIS in Oxfordshire durchgeführt. Die Details zu den einzelnen Experimenten sind im jeweiligen Abschnitt näher beschrieben.

## **A.2 Magnetische Suszeptibilität \***

Die magnetischen Eigenschaften der hier untersuchten Verbindungen wurde mit Hilfe eines SQUID Magnetometers (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) MPMS 7 (**M**agnetic **P**roperty **M**easurement **S**ystem) der Firma Quantum Design bestimmt. Dieses Gerät bietet die Möglichkeit Messungen in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K in Magnetfeldern von -7 T bis 7 T durchzuführen. Das Auflösungsvermögen des Magnetometers beträgt für kleine Felder  $2 \cdot 10^{-8}$  emu. Als Probenhalter wurden zwei konzentrisch ineinander gesteckte Strohhalm verwendet,

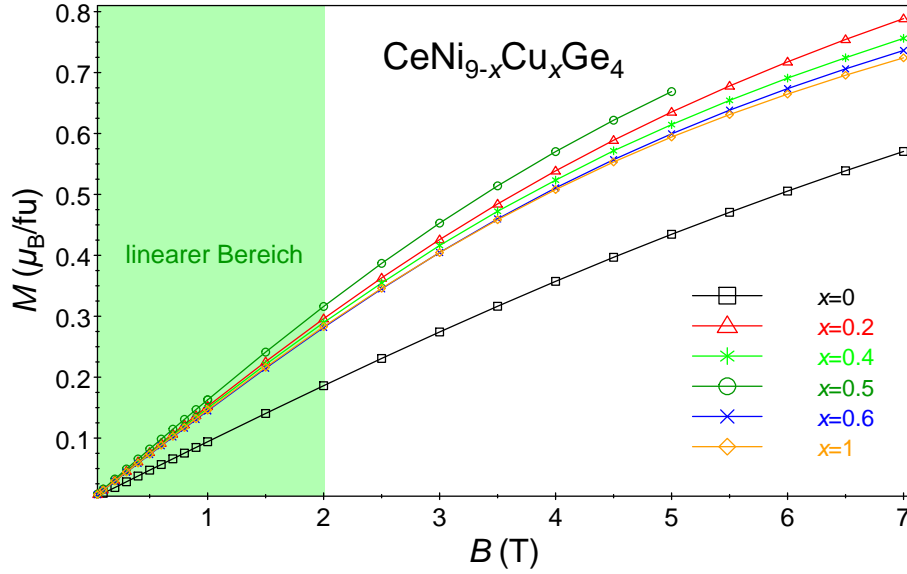


Abb. A.1: Die Magnetisierung von  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $B$ . Im Bereich bis 2 T wird ein lineares Verhalten beobachtet.

die im Gegensatz zu anderen Probenhaltern keinen diamagnetischen Beitrag aufweisen.

Für Temperaturen im Bereich von 40 mK bis 2.5 K wurde die Suszeptibilität durch AC-Messungen in einem  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Entmischungskryostaten nach der Methode von L. Hartshorn und N.F. Astbury [Hartshorn37] gemessen, da für die DC-Suszeptibilität kein Messaufbau zur Verfügung stand. Die Messwerte dieser AC-Messungen wurden bei der Datenaufbereitung an die Daten der DC-Messung angeglichen. Dies war nötig, da das AC-Experiment mit ungeeichten Spulenpaaren arbeitete und somit nur Relativ- und keine Absolutwerte lieferte. Eine Angleichung dieser Art war möglich, da die DC-Suszeptibilität in einem  $B$ -Feld von 0.5 T gemessen wurde und man sich hier im linearen Bereich der magnetfeldabhängigen Magnetisierung befindet. In Abbildung A.1 ist zu sehen, dass sich dieser lineare Bereich für  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  bis ungefähr 2 T erstreckt. Für die Substitutionsreihe  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  erstreckt sich der lineare Bereich bis 3.5 T.

## A.3 Thermische Ausdehnung

Die hier vorgestellten Messungen der thermischen Ausdehnung wurden von Jan Guido Donath am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt. Einzelheiten zum Aufbau der Versuche, deren Durchführung und Auswertung finden sich in der Dissertation von Herrn Donath [Donath10].

## A.4 Spezifische Wärme \*

Die spezifische Wärme der hier vorgestellten Proben wurde für hohe Temperaturen ( $T \geq 2$  K) in einem kommerziellen PPMS (**P**hysical **P**roperty **M**easurement **S**ystem) der Firma Quantum Design und für tiefe Temperaturen ( $40 \text{ mK} \leq T \leq 2.5 \text{ K}$ ) in einem Entmischungskryostaten mit der Relaxationsmethode [Bachmann72] bestimmt. Diese Methode wurde über die Jahre immer weiter verfeinert (siehe [Schwall75, Stewart83]) bis letztendlich das kombinierte Puls-Relaxations-Verfahren, mit dem auch das PPMS arbeitet, entwickelt wurde [Hwang97]. Detaillierte Ausführungen zur Relaxationsmethode können beispielsweise in den Arbeiten [Stewart83],[Peyker07] und den darin weiterführenden Referenzen nachgelesen werden.

## A.5 Elektrischer Widerstand \*

Der elektrische Widerstand wurde im Temperaturbereich von 50 mK bis 2.5 K über eine 4-Punkt-AC-Messung im Entmischungskryostaten bestimmt. Im Bereich von 1.8 K bis 400 K diente die Van-der-Pauw-Messung [vanderPauw58], die im PPMS durchgeführt wurde, zur Ermittlung der Widerstandswerte. Hierfür wurde mittels einer Fadensäge aus den polykristallinen Proben quadratische, planparallele Blättchen heraus gesägt, die mit vier Platindrähten ( $\varnothing = 50 \mu\text{m}$ ) kontaktiert wurden. Die Methode ermöglichte es die Messungen unabhängig von der Probengeometrie

durchzuführen. Einzig relevantes Maß, das zu genauen Bestimmung der Absolutwerte nötig war, ist die Blättchendicke. Auf diese Weise konnten sehr präzise Messungen durchgeführt werden.

## A.6 Inelastische Neutronenstreuung

Die inelastischen Neutronenstreuexperimente wurden am Flugzeitspektrometer TOF-TOF am FRMII in Garching, München durchgeführt [Unruh07]. Es arbeitet mit kalten Neutronen, die eine Geschwindigkeit von einigen hundert m/s besitzen. Damit kann ein Energiebereich von -30 meV bis 50 meV bei einer einfallenden Wellenlänge der Neutronen von 1.4 Å bis 16 Å abgedeckt werden. Die kinetische Energie der Neutronen kann durch Flugzeitmessungen entlang einer definierten Wegstrecke bestimmt werden. Ist die Energie der auf die Probe auftreffenden Neutronen bekannt, so kann der Energieübertrag durch Messung der Energie der Neutronen nach dem Streuprozess bestimmt werden. Durch die Position der einzelnen Detektoren sind die Streuwinkel darüber hinaus klar definiert. Dadurch kann mit der Flugzeitspektroskopie ein großer Bereich von Impuls- und Energieüberträgen simultan erfasst werden.

Das TOFTOF ist ein sogenanntes "Multichopper"-Flugzeitspektrometer mit direkter Geometrie. Dies bedeutet, dass die Neutronen vor dem Streuprozess alle dieselbe Energie besitzen und nach der Streuung der Energieübertrag gemessen wird. Die Flugzeit der Neutronen (engl.: **time-of-flight**) dient hierbei als Energiekenngröße. Über sie wird zum einen die Energie der einfallenden Neutronen, also ihre Wellenlänge, eingestellt. Zum anderen dient die Flugzeit zur Bestimmung des Energieübertrags der an der Probe gestreuten Neutronen. Dieser zweifachen Ausnutzung der Flugzeit verleiht dem Spektrometer seinen Namen.

Das Primärspektrometer (Teil vor der Probe) besteht aus 7 rotierenden Chopperscheiben, die in vier evakuierten Kesseln untergebracht sind. Das Prinzip der Flug-

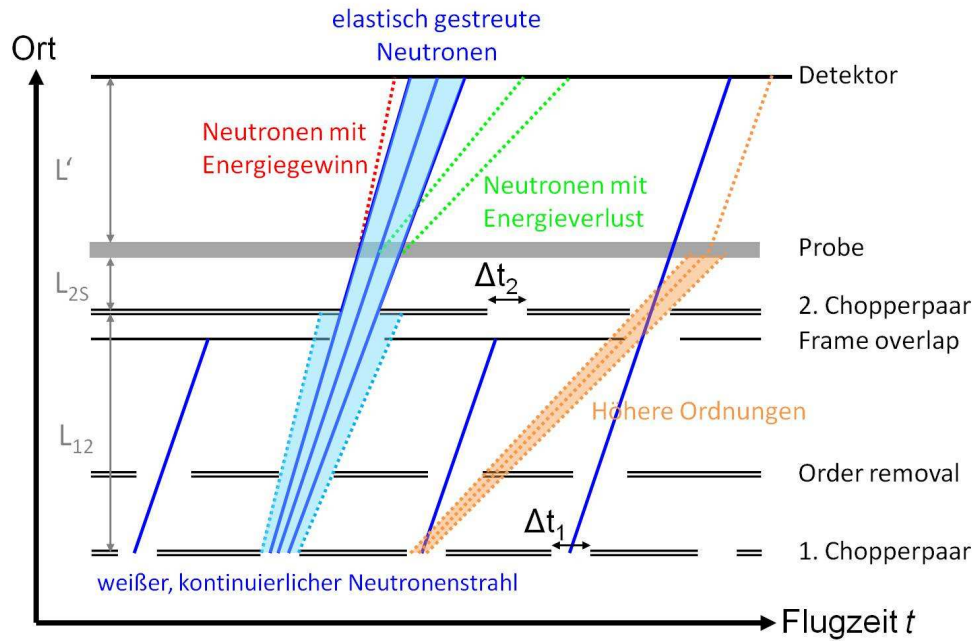


Abb. A.2: Chopperprinzip des Flugzeitspektrometers TOFTOF (nach [TOF]).

zeitmethode und die Aufgaben der einzelnen Chopper sind in Abbildung A.2 dargestellt. Durch das erste Chopperpaar wird der ankommende, weiße Neutronenstrahl in kurze Pulse unterteilt (pulsing chopper). In diesen kurzen Neutronenpulsen sind schnelle und langsame Neutronen enthalten, so dass der Puls auf dem Weg zum letzten Chopperpaar auseinander läuft. Dort (monochromating chopper) wird aus diesem Puls ein enger Wellenlängenbereich selektiert, sodass die Neutronen, die an der Probe gestreut werden, eine einheitliche Energie besitzen. Die Chopper zwischen dem ersten und letzten Chopperpaar sorgen zum einen für das Herausfiltern von höheren Ordnungen (dritter und vierter Chopper), zum anderen werden im sogenannten frame-overlap-Chopper (fünfter Chopper) langsame Neutronen, die mit schnellen Neutronen des Folgepulses überlappen würden, aussortiert.

Detektiert werden die Neutronen in insgesamt 600  $^3\text{He}$ -Zählrohre mit einer Länge von 40 cm und einem Durchmesser von 3 cm. Diese Zählrohre sind tangential zu den



Debye-Scherrer-Ringen und tangential zu einer gedachten Kugeloberfläche von 4 m Radius um die Probenposition angeordnet. Der Streuwinkel umfasst einen Bereich von  $7.5^\circ$  bis  $140^\circ$  [Busch09].

Die Details zu den einzelnen Experimenten werden im jeweils betreffenden Abschnitt näher erläutert.

## A.7 Seebeck-Koeffizient

Die Experimente zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wurden von Christian Gold am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg durchgeführt. Die Messungen wurden mit Hilfe einer thermal transport option (TTO) für kommerzielle PPMS realisiert ( $2\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K}$ ). Für eine ideale Kontaktierung wurde aus den Proben jeweils ein ca. 1 cm langer Stab herausgesägt. An diesem wurden anschließend Kupferkontakte mit Hilfe eines Silberleitklebers angebracht.

Generell werden zur Messung des Seebeck-Koeffizienten die Proben einem Temperaturunterschied  $\Delta T = T_2 - T_1$  ausgesetzt, wobei die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  jeweils an einem der beiden Probenenden herrschen. Die dadurch entstehenden Thermospannungen  $U_1$  und  $U_2$  können an den jeweiligen Enden abgegriffen werden. Da für beide Spannungskreise gilt

$$U_{1,2} = (S_{1,2} - S_{Probe})\Delta T \quad (\text{A.1})$$

lässt sich der Seebeck-Koeffizient der Probe über

$$S_{Probe} = \frac{U_2}{U_2 - U_1} \underbrace{(S_2 - S_1)}_{S_{12}} + S_1 \quad (\text{A.2})$$

bestimmen, wobei  $S_1$  und  $S_2$  die Seebeck-Koeffizienten der Thermoelementleitungen darstellen. Der Differenzwert  $S_{12}$  ist für alle gebräuchlichen Thermoelementpaarungen tabelliert und standardisiert.



## B Das Datenanalyseprogramm IDA

Essentiell für diese Arbeit war der richtige Umgang mit den Daten, die aus den Versuchen der inelastischen Neutronenspektroskopie gewonnen wurden, um den magnetischen Anteil der Streuung zu erhalten. Zur Auswertung und zur Reduktion der Daten wurde das FORTRAN Datenanalyseprogramm IDA verwendet, welches als Teil des fortlaufenden "FRIDA" (**F**lexible **R**apid **I**nteractive **D**ata **A**nalysis) Projekts zu Frida-1 umbenannt wurde.

In diesem Kapitel soll auf die wichtigsten Befehle von IDA eingegangen werden und anschließend am Beispiel von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  die Extraktion der magnetischen Streuung gezeigt werden. Die neueste Version von IDA (Frida-2) mit einer ausführlichen Installationsanleitung sowie weiteren Informationen zum Programm findet man unter: <http://apps.jcns.fz-juelich.de/doku/frida/start>.

### B.1 Übersicht der Befehle

Da hier nur die wichtigsten für die Auswertung der INS-Daten relevanten Befehle aufgeführt werden, soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass eine ausführliche Beschreibung aller Befehle in der Datei "Ida.hlp" zu finden ist. Der Syntax des Programms ist wie folgt aufgebaut:

IDA (<Dateinummer>) <Befehl> <Parameter> ,

wobei die Dateinummerierung mit der ersten eingelesenen Datei bei "1" beginnt. Jede weitere eingelesene Datei erhält eine um eine Zahl höhere Nummer zugewiesen.

Wird eine eingelesene Datei durch eine beliebige Operation verändert, wird die derart veränderte Datei unter der nächsthöheren freien Nummer abgespeichert. Durch Eingabe der jeweiligen Dateinummer/n, kann/können die gewünschte/n Datei/en ausgewählt werden. Der Befehl **"df"** liefert einen Überblick über die momentan im Programmspeicher befindlichen Dateien.

Generell lässt sich eine Auflistung aller Befehlsgruppen durch Eingabe von **"hc"** aufrufen. Die Befehle der einzelnen Gruppen werden bei Eingabe des ersten Buchstabens der Gruppe angezeigt. Im Folgenden soll kurz auf die für die Auswertung benötigten einzelnen Befehlsgruppen und deren wichtigste Befehle eingegangen werden.

#### **r\*: Einlesen der Rohdaten**

- **rtof**: Einlesen der TOFTOF-Daten.

Für andere unterstützte Geräte **r** eingeben.

#### **f\*:Dateibearbeitung**

- **fl** <Dateiname>: lädt Datei in den Programmspeicher. Wenn der Dateiname ohne Dateierweiterung angegeben wird, sucht das Programm zuerst nach ".dat" und dann nach ".asc"-Dateien.
- **fs**: speichert eine Datei aus dem Programmspeicher auf ein Medium.
- **fdel**: löscht eine Datei aus dem Programmspeicher.

#### **d\*: Auflistung von Verzeichnissen und Dateien**

- **df**: zeigt die sich im Programmspeicher befindlichen Dateien an.
- **ds**: zeigt Informationen (z-Werte, Anzahl der Punkte, Endpunkte des x-Bereichs) der Spektren der betreffenden Datei.

#### **e\*: Informationen der Daten im Programmspeicher**

- **ec**: zeigt und ändert die Koordinatennamen und ihrer Einheiten.

- **er**: zeigt die Experimentbedingungen an.
- **ez**: zeigt die z-Koordinaten (Streuwinkel) der Spektren an.

#### **m\*: Bearbeiten der Daten im Programmspeicher**

- **mco**: ordnet die Kanäle.
- **mgr**: erstellt ein neues Gitter für die Kanäle.
- **msd**: löscht einzelne oder mehrere Spektren.
- **msa**: addiert die Spektren auf.

#### **o\*: Daten im Programmspeicher verändern**

- **oi**: gibt Eigenschaften der Daten aus (z. B. Maximum oder Minimum von y, Halbwertsbreite, ...).
- **ox**: verändert x-Werte.
- **oy**: verändert y-Werte.

#### **\_\*:Spezialbefehle**

- **\_coq**: interpoliert auf konstante  $Q$ -Werte.

## **B.2 Auswertung der Daten von $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$**

Die Neutronenexperimente an  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  wurden im Zeitraum vom 11.12.-15.12.2008 am TOFTOF am FRMII in Garching durchgeführt. Für die Bestimmung der Kristallfeldanregungen wurde eine Wellenlänge von  $2.2\text{\AA}$  gewählt. Die Quasielastik wurde mittels einer Wellenlänge von  $6\text{\AA}$  untersucht. Die Messnummern der einzelnen Experimente sind in Tab. B.1 aufgelistet.

<u>2.2 Å 4 K</u>		<u>6 Å 4 K</u>		<u>6 Å 30 K</u>	
Ce	20758-20772	Ce	20733-20775	Ce	20782-20784
La	20813-20827	La	20828-20830	La	20837-20839
<u>2.2 Å 150 K</u>		<u>6 Å 8 K</u>		<u>6 Å 60 K</u>	
Ce	20791-20798	Ce	20776-20778	Ce	20785-20787
La	20846-20850	La	20831-20833	La	20840-20842
		<u>6 Å 15 K</u>		<u>6 Å 150 K</u>	
Vanadium	20799-20802	Ce	20779-20781	Ce	20788-20790
		La	20834-20836	La	20843-20845
Vanadium 20803-20804					

Tab. B.1: Messnummern von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ ,  $\text{LaNi}_8\text{CuGe}_4$  und den dazugehörigen Vanadium-Standards.

### Einlesen der Daten

Der erste Schritt zur Auswertung der INS-Experimente ist das Einlesen der Daten. Dies wird mittels des Befehls **rtof** bewerkstelligt. Dabei werden die Daten eingelesen und von der Zeitskala des time-of-flight-Experiments in die entsprechende Energieskala konvertiert. Hierzu werden Messdaten eines Vanadium-Standards mit identischen Geräteeinstellungen benötigt, die idealerweise direkt vor oder nach dem Experiment gemessen wurden. Die Vorgehensweise beim Einlesen der Daten ist im Folgenden exemplarisch für die Cer-Messung bei 4 K und 2.2 Å (Messnummern: 20758-20772) dargestellt:

rtof	Einlesen der TOFTOF Daten
0	Lese Daten vom derzeitigen Zyklus
0	Offsetnummer
20758-20772	Messnummern der Probe
-	Messnummern des Hintergrunds (z. B. leerer Probenbehälter)

20799-20802	Messnummern des Vanadium-Standards
-	Messnummern des Vanadium-Hintergrunds
y	in Energie konvertieren
0	elastischer Kanal von Vanadium (bei Quasielastik von Probe)
y	Korrektur der Detektoreffizienz
y	Debye-Waller-Faktor von Vanadium
4	Frame overlap für TOFTOF
1000	maximaler Energiegewinn
0.99	maximaler Energieverlust
n	Spektren bei gleichen Winkeln nicht summieren
1-3	Monitorspektren ausschließen
r20758	Dateiname
Ce 2.2A 4K	Probenbezeichnung
3	Spektren löschen wenn Vanadium-Daten schlecht sind

In analoger Weise kann jede beliebige Messung eingelesen werden.

### B.2.1 Erstellen eines Diffraktogramms

Die auf diese Weise eingelesenen Daten besitzen eine dreidimensionale Struktur ( $S(\omega, 2\theta)$ ). Die x-Werte entsprechen der Energie ( $\hbar\omega$ ), die y-Werte der gemessenen Intensität ( $S$ ) und die z-Achse stellt den jeweiligen Streuwinkel dar ( $2\theta$ ). Um ein Diffraktogramm der Probe, also  $S(2\theta)$ , zu erzeugen muss über alle Energien integriert werden, was durch die folgende Befehlssequenz bewerkstelligt wird:

oi	
4	über die Energie integrieren
*	über den kompletten (Energie)-Bereich integrieren
1	Ergebnis als Datei abspeichern

Das resultierende  $S(2\theta)$  Diffraktogramm kann mit der Befehlskette

p	Aufrufen der Plotfunktion
a	automatische Wahl der x-Achse
a	automatische Wahl der y-Achse

dargestellt werden. Bei Bedarf können nun die Daten in  $Q$ -Abhängigkeit umgerechnet werden ( $S(Q)$ ), nachdem zwischen  $Q$  und  $2\theta$  folgender Zusammenhang besteht:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right). \quad (\text{B.1})$$

Dazu verwendet man die folgende Befehlssequenz:

ox	x-Werte bearbeiten
*	Funktion wählen (*)
ec	zweites Argument ist eine Konstante
0.008726646	mit $\frac{1}{2} \frac{2\pi}{360}$ multiplizieren
#	Name muss nicht vergeben werden
	keine Einheit
$\Rightarrow$ x-Werte umgerechnet in $\theta$ im Bogenmaß	
ox	x-Werte bearbeiten
sin	Sinusfunktion wählen
ox	x-Werte bearbeiten
*	Funktion wählen (/)
ec	zweites Argument ist eine Zahl
5.712	$4\pi/2.2 \text{ \AA}$ (Wellenlänge der einfallenden Neutronen)
#	Name muss nicht vergeben werden
$\text{\AA}^{-1}$	Einheit $\text{\AA}^{-1}$

Das umgerechnete Diffraktogramm kann wie oben beschrieben grafisch dargestellt werden oder mit "fs" im ASCII-Format gespeichert werden.



## B.2.2 Extraktion der magnetischen Streuung

Um den magnetischen Anteil der Streuung bei 4 K vom phononischen Hintergrund zu trennen, müssen zuerst die Rohdaten der Cer- (20758-20772) und der Lanthan-Messung (20813-20827) nach der oben beschriebenen Methode eingelesen werden (Vanadium: 20799-20802). Diese erhalten in dem gewählten Beispiel die Dateinummern "1" beziehungsweise "2". Die Eingabe von "**df**" sollte folgendes Ergebnis produzieren:

1	r20758	Ce 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
2	r20813	La 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013

Dies bedeutet, dass zwei Datensätze mit jeweils 601 Spektren (Anzahl der Detektoren) und 1013 Energiekanälen eingelesen wurden. Im nächsten Schritt sollten die Kanäle der beiden Datensätze sortiert werden und anschließend auf ein gemeinsames Gitter gebracht werden, um spätere Transformationen untereinander zu ermöglichen. Dazu müssen beide Datensätze mit "**1-2**" bzw. "**1,2**" ausgewählt werden. Anschließend werden die folgende Eingaben gemacht:

mco	Aufrufen der Sortierfunktion
y	über Kanäle mit gleichem x mitteln
(Dabei erhöhen sich die Dateinummern auf "3-4")	
mgr	Befehl für neues Gitter
1	lineares Gitter
-16	Wahl des größten Energieverlustes (Einfallenergie=16.9 meV)
0.1	Schrittweite der neuen x-Achse (variabel)
20	Wahl des größten Energiegewinns
3	voll gefülltes Gitter

Die resultierenden Datensätze haben nun die Nummern "5" und "6". "**df**" produziert folgendes Ergebnis:

1	r20758		Ce 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
2	r20813		La 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
3	r20758		Ce 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
4	r20813		La 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
5	r20758	r	Ce 2.2A 4K	w S(2th, 601* 355
6	r20813	r	La 2.2A 4K	w S(2th, 601* 355

Falls die Dateinummern nicht übereinstimmen, müssen sie in den nächsten Schritten sukzessive angepasst werden.

Im nächsten Schritt erfolgt die Unterteilung der Datensätze in Datensätze für kleine und Datensätze für große Streuwinkel /  $Q$ -Werte, um den in Kapitel 4.7.1 beschriebenen Phononenabzug durchführen zu können. Um in beiden Fällen den richtigen Bereich zu wählen, können mit "ez" die Detektornummern mit den zugehörigen Streuwinkeln ausgegeben werden. Dieser Bereich kann je nach Probe variieren. Es sollte darauf geachtet werden, dass im Bereich der kleinen  $Q$ -Werte die magnetische Streuung klar über die Phononen dominiert, während im Bereich der großen  $Q$ -Werte nur noch phononenartige Streuung auftritt. Für kleine Streuwinkel /  $Q$ -Werte geht man folgendermaßen vor:

msd		Spektren aus dem Datensatz löschen
1		Detektornummern eingeben
201-599		Auswahl der zu löschenden Spektren
y		selbe Auswahl für den Lanthan-Datensatz

(Die Dateinummern haben sich jetzt auf "7-8" erhöht)

msa		die Spektren gleicher Energie addieren
1		mit erstem Spektrum beginnen
y		selbe Auswahl für den Lanthan-Datensatz

Stellt man nun die resultierenden Datensätze "9-10" im Bereich  $-15 \geq x \geq -2$  grafisch dar:

p	Aufrufen der Plotfunktion
-15 -2	Wahl der x-Achse
a	automatische Wahl der y-Achse

erhält man das Spektrum für kleine Streuwinkel aus Abbildung 4.19. Es ist zu beachten, dass hier der Energieverlust der Neutronen aufgetragen ist, wohingegen Abbildung 4.19 den Energiegewinn der Probe zeigt. Aus diesem Grund verhalten sich die beiden Abbildungen auch spiegelverkehrt zueinander.

Um einen Datensatz für großer Streuwinkel /  $Q$ -Werte zu erhalten muss man mit "5-6" zuerst zu den Gesamtdatensätzen zurückkehren. Analog lautet die Befehlssequenz dann:

msd	Spektren aus dem Datensatz löschen
1	Detektornummern eingeben
1-300	Auswahl der zu löschenden Spektren
y	selbe Auswahl für den Lanthan-Datensatz

Die Dateinummern haben sich jetzt auf "11-12" erhöht)

msa	die Spektren gleicher Energie addieren
1	mit erstem Spektrum beginnen
y	selbe Auswahl für den Lanthan-Datensatz

Die Ausgabe von "df" sollten nun so aussehen:

1	r20758		Ce 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
2	r20813		La 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
3	r20758		Ce 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
4	r20813		La 2.2A 4K	w S(2th, 601*1013
5	r20758	r	Ce 2.2A 4K	w S(2th, 601* 355
6	r20813	r	La 2.2A 4K	w S(2th, 601* 355
7	r20758	rs	Ce 2.2A 4K	w S(2th, 202* 355

8	r20813	rs	La 2.2A 4K	w S(2th, 202* 355
9	r20758	rsS	Ce 2.2A 4K	w S(2th, 1* 355
10	r20813	rsS	La 2.2A 4K	w S(2th, 1* 355
11	r20758	rs	Ce 2.2A 4K	w S(2th, 301* 355
12	r20813	rs	La 2.2A 4K	w S(2th, 301* 355
13	r20758	rsS	Ce 2.2A 4K	w S(2th, 1* 355
14	r20813	rsS	La 2.2A 4K	w S(2th, 1* 355

Um nun den in Kapitel 4.7.1 beschriebenen Proportionalitätsfaktor zwischen Streuung bei großen und Streuung bei kleinen  $Q$ -Werten der unmagnetischen Referenzprobe zu bestimmen, teilt man den Datensatz "10" durch den Datensatz "14":

10	zum Datensatz "10" wechseln
oy	y-Werte bearbeiten
/	Funktion wählen (/)
y2	zweiten Datensatz als Argument wählen
14	Datensatz 14 als Argument wählen

Jetzt muss der auf diese Weise bestimmte Proportionalitätsfaktor auf den Bereich der großen  $Q$ -Werte des Cer Datensatzes ("13") angewendet werden:

oy	y-Werte bearbeiten
*	Funktion wählen (*)
y2	zweiter Datensatz als Argument wählen
13	Datensatz 13 als Argument wählen

Der resultierende Datensatz, der die Phononenverteilung bei kleinen  $Q$ -Werten der Cer-Probe darstellt, hat nun die Nummer "16". Dieser muss nun noch vom Datensatz der gesamten Cer-Streuung ("9") bei kleinen  $Q$ -Werten abgezogen werden, um den magnetischen Anteil der Streuung zu erhalten:

9	zum Datensatz "9" wechseln
oy	y-Werte bearbeiten
-	Funktion wählen (-)
y2	zweiten Datensatz als Argument wählen
16	Datensatz 16 als Argument wählen

Die resultierende Streufunktion kann nun dargestellt werden

p	Aufrufen der Plotfunktion
-15 -1.5	Wahl der x-Achse
a	automatische Wahl der y-Achse

und man erhält die magnetische Streufunktion von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  wie sie (spiegelverkehrt aus oben genannten Gründen) in Abbildung 4.20 zu sehen ist.

### B.2.3 Auswertung der quasi-elastischen Streuung

Zur Auswertung der quasi-elastischen Streuung sollte beim Einlesen der Daten darauf geachtet werden, dass der elastische Peak aus den Daten der jeweiligen Probe bestimmt wird, um einen möglichst guten Lanthan-Abzug zu gewährleisten. In diesem Beispiel soll die quasi-elastische Streuung von  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  bei 4 K bestimmt werden. Dafür werden die Rohdaten von Cer (20773-20775) und Lanthan (20828-20830) eingelesen (Vanadium: 20803-20804). "df" produziert folgendes Ergebnis:

1 r20773	Ce 6A 4K	w S(2th, 601*1020
2 r20828	La 6A 4K	w S(2th, 601*1020

Zuerst müssen wieder die Datenkanäle sortiert und auf ein gemeinsames Gitter gebracht werden:

mco	Aufrufen der Sortierfunktion
y	über Kanäle mit gleichem x mitteln

(Dabei erhöhen sich die Dateinummern auf "3-4")

mgr	Befehl für neues Gitter
1	lineares Gitter
-2	Wahl des größten Energieverlustes (Einfallsenergie=2.27 meV)
0.01	Schrittweite der neuen x-Achse (variabel)
2	Wahl des größten Energiegewinns
3	voll gefüllter Gitter

Da im gemessenen Bereich keine  $Q$ -Abhängigkeit erwartet wird, können die Energien direkt aufsummiert werden:

msa	addiert die Spektren gleicher Energie
1	mit erstem Spektrum beginnen
y	selbe Auswahl für den Lanthan-Datensatz

Stellt man die elastische Linie von beiden Substanzen grafisch dar

p	Aufrufen der Plotfunktion
-0.2 0.2	Wahl der x-Achse
a	automatische Wahl der y-Achse

stellt man fest, dass die Lanthan-Probe eine etwas schlechtere Statistik besitzt. Aus diesem Grund muss sie vor dem Abzug auf die Cer-Probe skaliert werden. Dafür geht man folgendermaßen vor:

oi	
5	Bestimmung des Maximumwertes
1	reines Maximum
3	um nur die Werte auszugeben

Auf diese Weise werden die Maximumwerte der beiden Messkurven angezeigt (Cer:  $17.89 \text{ meV}^{-1}$ ; Lanthan:  $15.693 \text{ meV}^{-1}$ ). Dies bedeutet die Lanthan-Daten ("8") müssen

mit 1.14 (=17.89/15.693) multipliziert werden, was mit folgender Befehlssequenz bewerkstelligt wird:

8	zum Datensatz "8" wechseln
oy	y-Werte bearbeiten
*	Funktion wählen (*)
ec	zweites Argument ist eine Konstante
1.139999	mit 17.89/15.693 multiplizieren
0	kein Fehler
#	Name muss nicht vergeben werden
	keine Einheit

Die skalierten Lanthan-Daten ("9") können nun von den Cer-Daten ("7") abgezogen werden:

7	zum Datensatz "7" wechseln
oy	y-Werte bearbeiten
-	Funktion wählen (-)
y2	zweiten Datensatz als Argument wählen
9	Datensatz 9 als Argument wählen

Die resultierende quasi-elastische Streuung kann nun dargestellt werden:

p	Aufrufen der Plotfunktion
a	automatische Wahl der x-Achse
a	automatische Wahl der y-Achse

Sie entspricht der spiegelverkehrten Kurve aus Abbildung 4.23 für  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$  bei 4 K. Um die Daten mit einem beliebigen Programm fitten zu können, müssen sie im ASCII-Format exportiert werden. Dafür muss die entsprechende Datei ausgewählt werden ("10") und mit "fs" abgespeichert werden. Anschließend muss für einige Programme, darunter auch *Diagramm*, mit einem Texteditor der Header entfernt

werden. Nun können die Daten mittels Gleichung 4.2 angepasst werden.

Diese komplette Prozedur muss für jede einzelne Temperatur durchgeführt werden, um die in Abbildung 4.23 dargestellten Kurven zu erhalten.



# Literaturverzeichnis

- [Abrikosov65] A. Abrikosov, *Physics*, **2**, 5 (1965).
- [Anders06] F. Anders und T. Pruschke, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 86404 (2006).
- [Bachmann72] R. Bachmann, F. DiSalvo Jr., T. Geballe, R. Greene, E. Howard, C. King, H. Kirsch, K. Lee, R. Schwall, H.-U. Thomas und R. Zubeck, *Rev. Sci. Inst.*, **43**, 205 (1972).
- [Becker77] K.-W. Becker, P. Fulde und J. Keller, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **28**, 9 (1977).
- [Bernal95] O. O. Bernal, D. E. MacLaughlin, H. G. Lukefahr und B. Andraka, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2023 (1995).
- [Besnus87] M. Besnus, P. Lehmann und A. Meyer, *J. Magn. Magn. Mater.*, **63**, 323 (1987).
- [Bodak70] O. Bodak und E. Gladyshevsky, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **14**, 859 (1970).
- [Bogenberger95] B. Bogenberger und H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1016 (1995).
- [Bredl78] C.-D. Bredl, F. Steglich und K.-D. Schotte, *Z. Phys. B*, **29**, 327 (1978).

- [Busch09] S. Busch, C. Smuda und T. Unruh, *Praktikumsversuch: Quasi-elastische Neutronenstreuung am Flugzeitspektrometer TOFTOF am FRM II*, 2009.
- [Canfield92] P. Canfield und Z. Fisk, *Philos. Mag. B*, **65**, 1117 (1992).
- [Coleman83] P. Coleman, *Phys. Rev. B*, **28**, 5255 (1983).
- [Cox88] D. Cox und N. Grewe, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **71**, 321 (1988).
- [Desgranges82] H. Desgranges und K. Schotte, *Phys. Lett. A*, **91**, 240 (1982).
- [Donath10] J. Donath, *Novel Types of Quantum Critical Points Studied by Thermal Expansion*, Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden (2010).
- [Doniach77] S. Doniach, *Physica B & C*, **91**, 231 (1977).
- [Durivault02] L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André, F. Weill und J. Etourneau, *Appl. Phys. A*, **74**, 677 (2002).
- [Durivault03] L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, O. Isnard, G. André, F. Weill und J. Etourneau, *Acta Phys. Pol. B*, **34**, 1393 (2003).
- [Fukuhara95] T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai und H. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140**, 889 (1995).
- [Fulde85] P. Fulde und M. Loewenhaupt, *Adv. Phys.*, **34**, 589 (1985).
- [Geibel92] C. Geibel, C. Kammerer, B. Seidel, C. Bredl, A. Grauel und F. Steglich, *J. Magn. Magn. Mater.*, **108**, 207 (1992).

- [Gold12] C. Gold, P. Gross, L. Peyker, G. Eickerling, G. Simeoni, O. Stockert, E. Kampert, F. Wolff-Fabris, H. Michor und E.-W. Scheidt, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 355601 (2012).
- [Gold13] C. Gold, *Über die Natur konkurrierender Wechselwirkungen in Cer-basierten 1-9-4 Verbindungen*, Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg (2013).
- [Goremychkin92] E.-A. Goremychkin, R. Muzychka *et al.*, *Physica B*, **179**, 184 (1992).
- [Gribanov06] A. Gribanov, A. Tursina, E. Murashova, Y. Seropegin, E. Bauer, H. Kaldarar, R. Lackner, H. Michor, E. Royanian, M. Reissner und P. Rogl, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 9593 (2006).
- [Gschneidner91] K. Gschneidner und L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 15, North-Holland, 1991.
- [Hartshorn37] L. Hartshorn und N. Astbury, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **236**, 423 (1937).
- [Heuser98] K. Heuser, E.-W. Scheidt, T. Schreiner und G. Stewart, *Phys. Rev. B*, **57**, 4198 (1998).
- [Hoelzel07] M. Hoelzel, A. Senyshyn, R. Gilles, H. Boysen und H. Fuess, *Neutron News*, **18**, 23 (2007).
- [Holmes12] A. Holmes, T. Muramatsu, D. Kaczorowski, Z. Bukowski, T. Kagayama und K. Shimizu, *Phys. Rev. B*, **85**, 033101 (2012).

- [Horn81] S. Horn, E. Holland-Moritz, M. Loewenhaupt, F. Steglich, H. Scheuer, A. Benoit und J. Flouquet, *Phys. Rev. B*, **23**, 3171 (1981).
- [Hwang97] J. Hwang, K. Lin und C. Tien, *Rev. Sci. Inst.*, **68**, 94 (1997).
- [IDA] <http://sourceforge.net/projects/frida/>.
- [Im07] H. Im, T. Ito, S. Kimura, H. Kim, J. Hong und Y. Kwon, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 411 (2007).
- [Jenkins96] R. Jenkins und R. Snyder, *X-Ray Powder Diffraction*, John-Wiley & Sons, New York, 1996.
- [Jung02] M. Jung, N. Harrison, A. Lacerda, H. Nakotte, P. Pagliuso, J. Sarrao und J. Thompson, *Phys. Rev. B*, **66**, 054420 (2002).
- [Kasuya56] T. Kasuya, *Progr. Theo. Phys.*, **16**, 45 (1956).
- [Killer04] U. Killer, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, H. Michor, J. Sereni, T. Pruschke und S. Kehrein, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 216404 (2004).
- [Killer05] U. Killer, *Auftreten von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in den f-Elektronen-Systemen  $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$ ,  $UCu_{5-x}Pd_x$  und  $UCu_9Sn_4$* , Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg (2005).
- [Knitter99] S. Knitter, *Chemischer Transport von Chalkogeniden: Unter Berücksichtigung spezieller Verfahren zur Kontrolle und Optimierung des Transportprozesses und des Kristallwachstums*, Dissertation, Universität Hannover, Hannover (1999).

- [Knopp88] G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C. Bredl, H. Spille, F. Steglich und A. Murani, *J. Magn. Magn. Mater.*, **74**, 341 (1988).
- [Kondo64] J. Kondo, *Progr. Theo. Phys.*, **32**, 37 (1964).
- [Körner00] S. Körner, A. Weber, J. Hemberger, E.-W. Scheidt und G. Stewart, *J. Low Temp. Phys.*, **121**, 105 (2000).
- [Kotegawa06] H. Kotegawa, K. Takeda, T. Miyoshi, S. Fukushima, H. Hidaka, T. Kobayashi, T. Akazawa, Y. Ohishi, M. Nakashima, A. Thamizhavel *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **75**, 4713 (2006).
- [Küchler03] R. Küchler, N. Oeschler, P. Gegenwart, T. Cichorek, K. Neumaier, O. Tegus, C. Geibel, J. Mydosh, F. Steglich, L. Zhu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 66405 (2003).
- [Küchler04] R. Küchler, P. Gegenwart, K. Heuser, E.-W. Scheidt, G. Stewart und F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 96402 (2004).
- [Landau57] L. Landau, *Sov. Phys. JETP*, **3**, 920 (1957).
- [Loidl92] A. Loidl, A. Krimmel, K. Knorr, G. Sparn, M. Lang, C. Geibel, S. Horn, A. Grauel, F. Steglich, B. Welslau *et al.*, *Ann. Phys.*, **504**, 78 (1992).
- [MCP] <http://www.mcphase.de/>.
- [Michor03] H. Michor, S. Berger, M. El-Hagary, C. Paul, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl und G. Giester, *Phys. Rev. B*, **67**, 224428 (2003).

- [Michor04] H. Michor, E. Bauer, C. Dusek, G. Hilscher, P. Rogl, B. Chevalier, J. Etourneau, G. Giester, U. Killer und E.-W. Scheidt, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272**, 227 (2004).
- [Michor06] H. Michor, D. Adroja, E. Bauer, R. Bewley, D. Dobozanov, A. Hillier, G. Hilscher, U. Killer, M. Koza, S. Manalo *et al.*, *Physica B*, **378**, 640 (2006).
- [Michor12] H. Michor, D. Adroja, A. Hillier, M. Koza, S. Manalo, C. Gold, L. Peyker und E.-W. Scheidt, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **344**, 012001 (2012).
- [Miranda97] E. Miranda, V. Dobrosavljević und G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 290 (1997).
- [Murani94] A.-P. Murani, *Phys. Rev. B*, **50**, 9882 (1994).
- [Mydosh93] J. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction*, Washington (DC), 1993.
- [Nakashima04] M. Nakashima, K. Tabata, A. Thamizhavel, T. Kobayashi, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Shimizu, R. Settai und Y. Ōnuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, L255 (2004).
- [Nieuwenhuys95] G. Nieuwenhuys, *Handbook of Magnetic Materials*, **9**, 1 (1995).
- [Oeschler10] N. Oeschler, M. Deppe, S. Hartmann, N. Caroca-Canales, C. Geibel und F. Steglich, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 012148 (2010).
- [Okada03] Y. Okada, Y. Inada, A. Galatanu, E. Yamamoto, R. Settai und Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **72**, 2692 (2003).

- [Osborne08] I. Osborne und R. Coontz, *Science*, **319**, 1201 (2008).
- [Pecharsky91] V. Pecharsky, K. Gschneidner Jr und L. Miller, *Phys. Rev. B*, **43**, 10906 (1991).
- [Peyker07] L. Peyker, *Synthese und Charakterisierung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitssystems  $CeNi_{9-x}Cu_xGe_4$* , Diplomarbeit, Universität Augsburg, Augsburg (2007).
- [Peyker09] L. Peyker, C. Gold, E.-W. Scheidt, W. Scherer, J.-G. Donath, P. Gegenwart, F. Mayr, T. Unruh, V. Eyert, E. Bauer und H. Michor, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 235604 (2009).
- [Peyker10a] L. Peyker, C. Gold, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 012176 (2010).
- [Peyker10b] L. Peyker, C. Gold, E.-W. Scheidt, H. Michor, T. Unruh, A. Senyshyn, O. Stockert und W. Scherer, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 012160 (2010).
- [Peyker11a] L. Peyker, C. Gold, W. Scherer, H. Michor und E.-W. Scheidt, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **273**, 012049 (2011).
- [Peyker11b] L. Peyker, C. Gold, W. Scherer, H. Michor, T. Unruh, G. Simeoni, A. Senyshyn, D. Adroja, O. Stockert und E.-W. Scheidt, *EPL (Europhysics Letters)*, **93**, 37006 (2011).
- [Pikul02] A. Pikul, D. Kaczorowski und P. Rogl, *Physica B*, **312**, 422 (2002).
- [Pikul03] A. Pikul, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Czopnik, H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl und Y. Grin, *Phys. Rev. B*, **67**, 224417 (2003).

- [Pikul04] A. Pikul, D. Kaczorowski, Z. Bukowski, T. Plackowski und K. Gofryk, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 6119 (2004).
- [Pikul12] A. Pikul, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 276003 (2012).
- [Raymond97] S. Raymond, L. Regnault, S. Kambe, J. Mignot, P. Lejay und J. Flouquet, *J. Low Temp. Phys.*, **109**, 205 (1997).
- [Rodríguez-Carvajal01] J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction Newsletter*, **26**, 12 (2001).
- [Ruderman54] M. Ruderman und C. Kittel, *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954).
- [Salamakha96] P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub und O. Bodak, *J. Alloys Comp.*, **236**, 206 (1996).
- [Scheidt06] E.-W. Scheidt, F. Mayr, U. Killer, W. Scherer, H. Michor, E. Bauer, S. Kehrein, T. Pruschke und F. Anders, *Physica B*, **378**, 154 (2006).
- [Schmidt05] M. Schmidt, R. Ramlau, W. Schnelle, H. Borrmann, E. Milke und M. Binnewies, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **631**, 284 (2005).
- [Schotte75] K. Schotte und U. Schotte, *Phys. Lett. A*, **55**, 38 (1975).
- [Schwall75] R. Schwall, R. Howard und G. Stewart, *Rev. Sci. Inst.*, **46**, 1054 (1975).
- [Sereni01] J. Sereni, *J. Phys. Soc. Japan*, **70**, 2139 (2001).
- [Soldevilla00] J. Soldevilla, J. Sal, J. Blanco, J. Espeso und J. Fernandez, *Phys. Rev. B*, **61**, 6821 (2000).



- [Sparn88] G. Sparn, R. Caspary und U. Gottwick, *J. Magn. Magn. Mater.*, **76**, 153 (1988).
- [Steglich96a] F. Steglich, B. Buschinger, P. Gegenwart, M. Lohmann, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellmann, L. Donnevert, S. Thomas, A. Link *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 9909 (1996).
- [Steglich96b] F. Steglich, P. Gegenwart, C. Geibel, R. Helfrich, P. Hellmann, M. Lang, A. Link, R. Modler, G. Sparn, N. Büttgen *et al.*, *Physica B*, **223**, 1 (1996).
- [Steglich97] F. Steglich, P. Hellmann, S. Thomas, P. Gegenwart, A. Link, R. Helfrich, G. Sparn, M. Lang, C. Geibel und W. Assmus, *Physica B*, **237**, 192 (1997).
- [Stevens52] K. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A*, **65**, 209 (1952).
- [Stewart83] G. Stewart, *Rev. Sci. Inst.*, **54**, 1 (1983).
- [Stewart84] G. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **56**, 755 (1984).
- [Stewart01] G. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 797 (2001).
- [Suhl65] H. Suhl, *Phys. Rev.*, **138**, A515 (1965).
- [Takke81] R. Takke, M. Nicksch, W. Assmus, B. Lüthi, R. Pott, R. Schefzyk und D. Wohlleben, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **44**, 33 (1981).
- [TOF] <http://www.frm2.tum.de/wissenschaftliche-nutzung/spektrometrie/toftof/index.html>.
- [Unruh07] T. Unruh, A. Meyer, J. Neuhaus und W. Petry, *Neutron News*, **18**, 22 (2007).

- [vanderPauw58] L. van der Pauw, *Philips Res. Rep.*, **13**, 1 (1958).
- [v.Löhneysen03] H. v. Löhneysen, F. Obermair, C. Pfeiderer und O. Stockert, *Acta Phys. Pol. B*, **34**, 707 (2003).
- [Wilson75] K. Wilson, *Rev. Mod. Phys.*, **47**, 773 (1975).
- [Yashima83] H. Yashima, H. Mori, N. Sato, T. Satoh und K. Kohn, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31**, 411 (1983).
- [Yosida57] K. Yosida, *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957).
- [Zhu03] L. Zhu, M. Garst, A. Rosch und Q. Si, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 66404 (2003).
- [Zlatić05] V. Zlatić und R. Monnier, *Phys. Rev. B*, **71**, 165109 (2005).

# Konferenzbeiträge

1. **Unusual Single Ion Behavior in  $\text{CeNi}_{8.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Ge}_4$  near a Quantum Critical Phase Transition**

**L. Peyker**, E.-W. Scheidt, W. Scherer, S. Kehrein, A. D. Hillier, T. Huber und H. Michor

*DPG Frühjahrstagung*

Regensburg, Deutschland, 26. - 30. März 2007

2. **Evolution of quantum criticality in  $\text{Ce}(\text{Ni,Cu})_9\text{Ge}_4$**

H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, D.T. Adroja, A.D. Hillier, M.M. Koza, E.-W. Scheidt, **L. Peyker**, C. Gold, P. Gegenwart und J.G. Donath

*Workshop on Neutron Scattering in Strongly Correlated Electron Systems*

München, Deutschland, 25. - 27. Oktober 2007

3. **Interplay between spin-orbit coupling, crystal-field splitting and Kondo-effect in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$**

E.-W. Scheidt, C. Gold, **L. Peyker**, W. Scherer und H. Michor

*Workshop on Neutron Scattering in Strongly Correlated Electron Systems*

München, Deutschland, 25. - 27. Oktober 2007

4.  **$\mu\text{SR}$  and quasi-elastic neutron scattering studies on the non-Fermi liquid system  $\text{Ce}(\text{Ni,Cu})_9\text{Ge}_4$**

H. Michor, D.T. Adroja, A.D. Hillier, M.M. Koza, E.-W. Scheidt, C. Gold, **L. Peyker**, E. Bauer, G. Hilscher, S. Manalo, M. Rotter und P. Rogl

*General Workshop of the COST P16 - ECOM Action*

Santander, Spanien, 16. - 19. August 2008

**5. Antiferromagnetic behavior in the heavy fermion system**

**CeNi<sub>9-x</sub>Co<sub>x</sub>Ge<sub>4</sub>**

**L. Peyker**, C. Gold, E.-W. Scheidt, H. Michor, E. Bauer und W. Scherer

*25th International Conference on Low Temperature Physics*

Amsterdam, Niederlande, 06. - 13. August 2008

**6. Order-disorder behavior in CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 4$ )**

C. Gold, **L. Peyker**, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer

*25th International Conference on Low Temperature Physics*

Amsterdam, Niederlande, 06. - 13. August 2008

**7. Possible crystal electrical field shift in the system CeNi<sub>9-x</sub>Cu<sub>x</sub>Ge<sub>4</sub>**

**L. Peyker**, E.-W. Scheidt, C. Gold, H. Michor, E. Bauer, T. Unruh, P. Link  
und W. Scherer

*DPG Frühjahrstagung*

Dresden, Deutschland, 22. - 27. März 2009

**8. Interplay between crystal-field splitting and Kondo-effect in**

**CeNi<sub>9</sub>Ge<sub>4-x</sub>Si<sub>x</sub>**

E.-W. Scheidt, C. Gold, **L. Peyker**, H. Michor und W. Scherer

*DPG Frühjahrstagung*

Dresden, Deutschland, 22. - 27. März 2009

**9. Crystal field studies on the heavy fermion compound CeNi<sub>8</sub>CuGe<sub>4</sub>**

**L. Peyker**, C. Gold, H. Michor, T. Unruh, P. Link, W. Scherer und E.-W.  
Scheidt

*International Conference on Magnetism 2009*

Karlsruhe, Deutschland, 26. - 31. August 2009

- 
10. **Evolution of single-ion crystal field and Kondo features in  $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$**   
E.-W. Scheidt, **L. Peyker**, C. Gold, H. Michor und W. Scherer  
*International Conference on Magnetism 2009*  
Karlsruhe, Deutschland, 26. - 31. August 2009
11. **Antiferromagnetic behavior in  $\text{CeCo}_9\text{Ge}_4$**   
C. Gold, **L. Peyker**, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer  
*International Conference on Magnetism 2009*  
Karlsruhe, Deutschland, 26. - 31. August 2009
12. **Competing magnetic interactions in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$**   
**L. Peyker**, C. Gold, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer  
*International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2010*  
Santa Fe, USA, 27. - 02. Juli 2010
13. **(Possible) itinerant magnetism, Kondo-effect and crystal-field splitting in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )**  
C. Gold, **L. Peyker**, W. Scherer, H. Michor und E.-W. Scheidt  
*International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2010*  
Santa Fe, USA, 27. - 02. Juli 2010
14. **Evolution of quantum criticality in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$**   
H. Michor, E.-W. Scheidt, **L. Peyker**, C. Gold, W. Scherer, D.T. Adroja, A.D. Hillier, M.M. Koza, E. Bauer, G. Hilscher und P. Rogl  
*International and Interdisciplinary Workshop on Novel Phenomena in Integrated Complex Sciences*  
Kyoto, Japan, 11. - 14. Oktober 2010
15. **Electronic ground states and ground state instabilities in  $RT_9X_4$  compounds**

H. Michor, O. Baumfeld, L. Leber, C. Simson, C. Gold, **L. Peyker** und E.-W. Scheidt

*The XVIIIth International Seminar in Physics and Chemistry of Solids*

Lemberg, Ukraine, 12. - 15. September 2012

# Publikationsliste

1. **Evolution of Quantum Criticality in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$**   
L. Peyker, C. Gold, E.-W. Scheidt, W. Scherer, J. G. Donath, P. Gegenwart,  
F. Mayr, V. Eyert, E. Bauer und H. Michor  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21, 235604
2. **Crystal field studies on the heavy fermion compound  $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$**   
L. Peyker, C. Gold, E.-W. Scheidt, H. Michor, T. Unruh, A. Senyshyn, O.  
Stockert und W. Scherer  
*Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 200, 012160
3. **Evolution of single-ion crystal field and Kondo features in  $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$**   
L. Peyker, C. Gold, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer  
*Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 200, 012176
4. **Antiferromagnetic behavior in  $\text{CeCo}_9\text{Ge}_4$**   
C. Gold, L. Peyker, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer  
*Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 200, 012049
5. **Competing magnetic interactions in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$**   
L. Peyker, C. Gold, W. Scherer, H. Michor und E.-W. Scheidt  
*Journal of Physics: Conference Series*, 2011, 273, 012049

6. **Change of the effective spin degeneracy in  $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$  due to the interplay between Kondo and crystal field effects**  
**L. Peyker**, C. Gold, W. Scherer, H. Michor, T. Unruh, G. G. Simeoni, A. Senyshyn, D.T. Adroja, O. Stockert und E.-W. Scheidt  
*Europhysics Letters (EPL)*, 2011, 93, 37006
7. **Evolution of quantumcriticality in the system  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_4$**   
H. Michor, D.T. Adroja, A.D. Hillier, M.M. Koza, S. Manalo, C. Gold, **L. Peyker** und E.-W. Scheidt  
*Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 344, 012001
8. **Interplay between crystal field splitting and Kondo effect in  $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$**   
C. Gold, P. Gross, **L. Peyker**, G. G. Simeoni, O. Stockert, E. Kampert, F. Wolff-Fabris, H. Michor und E.-W. Scheidt  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24, 355601



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

- Bei Prof. Dr. Wolfgang Scherer bedanke ich mich dafür, dass ich die Möglichkeit erhielt diese Dissertation an seinem Lehrstuhl zu realisieren und dass er mich bei der Durchführung fachlich und organisatorisch unterstützte.
- Prof. Dr. Philipp Gegenwart danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.
- Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt, der trotz seiner eigenen großen Arbeitsbelastung stets Zeit für meine Probleme und Fragen fand und mir bei der Durchführung und Auswertung der Experimente immer hilfreich zur Seite stand.
- Meinem Büro- und Fach-Kollegen Dr. Christian Gold danke ich für die fruchtbaren Diskussionen und der Durchführung der TTO-Messungen.
- Dem Techniker Willi Tratz danke ich für seinen großen Einsatz bei den Messungen der spezifischer Wärme, des Seebeck-Koeffizienten und Widerstands.
- Für die große Hilfe bei Herstellung der Proben danke ich der Technikerin Michaela Rackl.
- Andrea Mohs danke ich für die Durchführung der ICP-Analyse.

- Für die Unterstützung bei computertechnischen Fragen danke ich Dr. Georg Eickerling, Dr. Manuel Presnitz und Oliver Kohler.
- Bei den Diplomchemikern Dirk Jung und Simon Kullmann bedanke ich mich für ihre Hilfe bei chemischen Fragen.
- Insgesamt möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls und insbesondere bei denen, die hier nicht aufgeführt sind, für das tolle Arbeitsklima, unter dem diese Arbeit entstanden ist, bedanken.
- Ein weiterer Dank geht an alle meine Freunde, die mich immer unterstützten.
- Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir stets mit Rat und Tat zu Seite standen und mich in jeder nur erdenklichen Weise unterstützten. Auf ganz besonderer Weise möchte ich meiner Frau Verena danken, die sich mit Hingabe um unseren Sohn Elias kümmerte während ich diese Arbeit abschließen konnte. Ohne sie wäre diese Arbeit nie beendet worden.